

E. CHARABOT

LES PARFUMS ARTIFICIELS



Encyclopédie de Chimie Industrielle

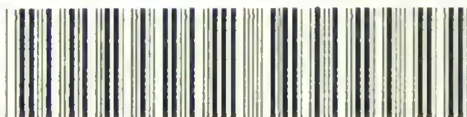
J.B. BAILLIÈRE & FILS

ENCYCLOPÉDIE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

5 Fr. COLLECTION DE VOLUMES IN-18 JÉSUS **5 Fr.**

de 400 pages, illustrés de figures, cartonnés

BAILLY. L'industrie du blanchissage. 1 vol. in-18 .... 5 fr.
BOUANT. La galvanoplastie. 1 vol. in-18.................... 5 fr.
BOUTROUX. Le pain et la panification. 1 vol. in-18........ 5 fr.
CHARABOT. Les parfums artificiels. 1 vol. in-18.......... 5 fr.
COREIL. L'eau potable. 1 vol. in-18......................... 5 fr.
GAIN. Chimie agricole. 1 vol. in-18........................ 5 fr.
GUICHARD. Chimie industrielle. 1 vol. in-18............... 5 fr.
— L'Eau dans l'industrie. 1 vol. in-18..................... 5 fr.
— Chimie du distillateur. 1 vol. in-18...................... 5 fr.
— Microbiologie du distillateur. 1 vol. in-18............... 5 fr.
— Industrie de la distillation. 1 vol. in-18................ 5 fr.
GUINOCHET. Les eaux d'alimentation. 1 vol. in-18......... 5 fr.
HALLER. L'industrie chimique. 1 vol. in-18................ 5 fr.
HALPHEN. Couleurs et vernis. 1 vol. in-18................. 5 fr.
— L'Industrie de la soude. 1 vol. in-18..................... 5 fr.
HORSIN-DÉON. Le sucre et l'industrie sucrière. 1 vol. in-18. 5 fr.
JOULIN. L'Industrie des tissus. 1 vol. in-18............... 5 fr.
KNAB. Les minéraux utiles. 1 vol. in-18.................... 5 fr.
LAUNAY (de). L'argent. 1 vol. in-18........................ 5 fr.
LEFEVRE. Savons et bougies. 1 vol. in-18.................. 5 fr
— Carbure de calcium et acétylène. 1 vol. in-18.......... 5 fr.
LEJEAL. L'aluminium. 1 vol. in-18......................... 5 fr.
PETIT. La bière et l'industrie de la brasserie. 1 vol. in-18. 5 fr.
RICHE et HALPHEN. Le pétrole. 1 vol. in-18............... 5 fr.
TRILLAT. Les produits chimiques employés en médecine.. 5 fr.
VIVIER. Analyse et essai des matières agricoles. 1 vol. in-18. 5 fr.
VOINESSON de LAVELINES. Cuirs et peaux. 1 vol. in-18.... 5 fr.
WEILL. L'or. 1 vol. in-18.................................. 5 fr.
WE[illegible] ... 5 fr.



Précis de Physique industrielle, par H. Pécheux, professeur à l'École pratique de commerce et d'industrie de Limoges. Introduction par M. Paul Jacquemart, inspecteur général de l'enseignement technique. 1899. 1 vol. in-18, 570 pages et 464 fig., cartonné.. 6 fr.

L'auteur expose dans la première partie les faits d'expérience qui se présentent le plus souvent dans la vie pratique et donne l'explication de chacun d'eux.

Il a simplifié les méthodes et les descriptions d'appareils et de machines; il n'a décrit que les appareils et machines les plus employés dans l'industrie.

La deuxième partie traite des grandes applications industrielles de la physique; une large part est faite aux applications actuelles des courants électriques.

Le livre répond exactement au programme de physique et de chimie des Écoles pratiques de commerce et d'industrie; il rendra de grands services aux jeunes gens qui se destinent à l'industrie.

Précis de Chimie industrielle, *notation atomique*, par P. Guichard. 1894. 1 vol. in-18 jésus de 422 pages, avec 68 figures, cartonné.. 5 fr.

Il manquait aux élèves des Écoles industrielles et des Écoles d'arts et métiers un volume élémentaire pouvant servir de résumé au cours du professeur et d'introduction à la lecture des grands ouvrages de chimie industrielle. Le *Précis de Chimie industrielle* de M. Guichard vient combler cette lacune.

M. Guichard a adopté la *notation atomique*. Il s'est ataché exclusivement aux applications pratiques. Il a indiqué les noms des corps d'après les principes de la *nomenclature chimique internationale* : ce livre est le premier qui soit entré dans cette voie. Embrassant à la fois la *Chimie minérale* et *organique*, il a passé en revue les différents éléments et leurs dérivés, en suivant méthodiquement la classification atomique, et en insistant sur les questions industrielles. Ce livre sera très utile aux propriétaires, directeurs et contremaîtres d'usines.

Précis d'Hygiène industrielle, comprenant des notions de chimie et de mécanique, par le Dr Félix Brémond, inspecteur départemental du travail, membre de la Commission des logements insalubres. 1893. 1 vol. in-18 jésus de 384 pages, avec 122 fig. 5 fr.

Le *Précis d'hygiène industrielle* a été rédigé pour répandre la connaissance des prescriptions nouvelles de la loi du 2 novembre 1892 et pour faciliter son exécution. Voici l'énumération des principales divisions de cet ouvrage : Usines, chantiers et ateliers : atmosphère du travail : gaz, vapeurs et poussières. Hygiène du milieu industriel : froid, chaleur, humidité. Maladies professionnelles : matières irritantes, toxiques et infectieuses. Outillage industriel : moteurs divers, organes dangereux et appareils protecteurs. Accidents des machines et des outils. Premiers secours. Documents législatifs et administratifs.

OUVRAGE DU MÊME AUTEUR

Les Huiles essentielles et leurs principaux constituants *En collaboration avec MM. J. Dupont et L. Pillet*, préface de M. Grimaux, membre de l'Institut, 1 vol. in-8 de 1002 pages avec figures et tableaux, broché.............................. 20 fr.

LIBRAIRIE J.-B. BAILLIÈRE ET FILS

BEAUVISAGE. — **Les matières grasses**, caractères, essais et falsifications des beurres, huiles, graisses, suifs et cires. 1892, 1 vol. in-16, 324 p., avec 90 figures, cart. (*Bibliothèque des connaissances utiles*).............................. 4 fr.

GUICHARD (P.). — **Précis de chimie industrielle.** 1894, 1 vol. in-18 de 422 pages avec 68 fig., cart. (*Encyclopédie de chimie industrielle*).............................. 5 fr.

— **Chimie du distillateur.** *Matières premières et produits de fabrication.* 1895, 1 volume in-18 jésus de 488 pages, avec 75 figures, cartonné.............................. 5 fr.

— **Microbiologie du distillateur.** *Ferments et fermentations.* 1895, 1 volume in-18 jésus de 392 pages, avec 106 figures et 38 tableaux, cartonné.............................. 5 fr.

— **L'industrie de la distillation.** *Levures et alcools.* 1897, 1 vol. in-18 jésus de 415 p., avec 128 figures, cartonné....... 5 fr.

HALLER (A.). — **L'industrie chimique**, par A. Haller, directeur de l'Institut chimique de la Faculté des sciences de Nancy. 1895, 1 vol. in-18 jésus de 324 pages, avec figures, cartonné (*Encyclopédie de chimie industrielle*).............................. 5 fr.

HALPHEN (G.). — **La pratique des essais commerciaux et industriels.** *Matières minérales.* 1892, 1 vol. in-18 jésus de 342 p. avec 28 fig., cart. (*Bibliothèque des connaissances utiles*)..... 4 fr.

— *Matières organiques.* 1893, 1 vol. in-18 jésus, 352 p. avec 72 fig., cart. (*Bibliothèque des connaissances utiles*)............. 4 fr.

LEFÈVRE. — **Savons et bougies.** 1894, 1 vol. in-18 jésus de 424 p., avec 116 fig., cart. (*Encyclopédie de chimie industrielle*).............................. 5 fr.

PIESSE, CHARDIN-HADANCOURT et MASSIGNON. — **Histoire des parfums et hygiène de la toilette**, poudres, vinaigres, dentifrices, fards, teintures, cosmétiques, etc., édition française. 1 vol. in-18 jésus de 372 pages avec 70 figures, cart. (*Bibliothèque des connaissances utiles*).............................. 4 fr.

— **Chimie des parfums et fabrication des essences.** Extraits d'odeurs, eaux aromatiques, pommades, etc. *Nouvelle édition.* 1896. 1 vol. in-18 jésus, 397 pages, avec 78 fig., cartonné. 4 fr.

5852-99. — Corbeil. Imprimerie Ed. Crété.

EUGÈNE CHARABOT

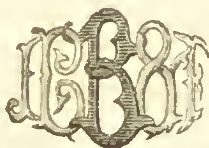
CHIMISTE INDUSTRIEL

PROFESSEUR D'ANALYSE CHIMIQUE A L'INSTITUT COMMERCIAL DE PARIS

LES PARFUMS ARTIFICIELS

MUSC ARTIFICIEL, TERPINÉOL, ACÉTATE DE LINALYLE, RHODINOL, ŒILLET NÉROLINE, CITRAL JACINTHE, VANILLINE, AUBÉPINE, HÉLIOTROPINE IONONE, COUMARINE, ETC.

Avec 25 figures intercalées dans le texte



PARIS

LIBRAIRIE J.-B. BAILLIÈRE ET FILS

19, rue Hautefeuille, près le Boulevard Saint-Germain

1900

PRÉFACE

Ces dernières années ont été fécondes en travaux relatifs aux parfums. Les documents, souvent contradictoires, se sont accumulés avec une extraordinaire rapidité, en même temps qu'une lutte des plus vives s'engageait sur le terrain industriel.

Ce n'est donc point sans difficulté que nous sommes parvenu à dégager les faits les plus saillants des observations de moindre importance qui ont servi à les établir, et à discerner parmi les doctrines professées celles qui ont le mieux résisté au contrôle de l'expérience.

Nous avons pensé faire œuvre utile en offrant aux chimistes et aux industriels, que l'étude et la préparation des parfums à composition définie sauraient intéresser, le bénéfice de notre travail et de notre modeste expérience.

Depuis que ces questions ont été mises à l'ordre du jour, nous avons consacré notre temps et nos soins à leur étude; nous avons travaillé dans le laboratoire de notre bien regretté Maître.

Ch. Friedel, et, indépendamment des travaux personnels que nous avons publiés, nous avons pu répéter presque toutes les expériences qui sont décrites dans notre ouvrage.

Nous devons également beaucoup aux conseils éclairés de M. de Laire, qui a bien voulu nous faire bénéficier des résultats qu'il a obtenus par sa grande expérience personnelle.

Il ne nous paraît pas superflu, avant d'entrer en matière, de dire quelques mots sur les points que nous avons tenu à développer plus particulièrement.

Les parfums synthétiques qui, incontestablement, présentent le plus d'intérêt au point de vue de leurs applications sont : le *terpinéol* ou *muguet*, la *vanilline*, le *pipéronal* ou *héliotropine*, *l'ionone* ou *violette artificielle*, le *musc artificiel*. Ce sont ceux à l'histoire desquels nous avons accordé le plus de développement.

Nous avons étudié, en outre, plusieurs principes naturels à composition définie (*linalol*, *bornéol*, *safrol*, etc.) qui, en réalité, ne sont pas directement utilisés dans l'industrie de la parfumerie, mais qui servent de matières premières pour la préparation de substances odorantes artificielles.

Nous avons confiance que la lecture de ce volume pourra rendre service non seulement aux chimistes qui désirent se mettre au courant de la question, et qui trouveront réunis tous les documents souvent difficiles à rassembler, mais encore aux industriels

qui auront le moyen de fabriquer des produits nouveaux appelés à un grand développement.

L'expert chimiste, qui peut avoir à se prononcer sur la matière dans les nombreuses affaires que suscite devant les tribunaux la propriété des brevets, rencontrera dans ce livre toutes les données qui le mettront à même de s'éclairer et de formuler un avis en parfaite connaissance de cause.

Eug. Charabot.

16 juillet 1899.

LES

PARFUMS ARTIFICIELS

INTRODUCTION

Pendant longtemps l'industrie des parfums s'est bornée à l'extraction des substances odorantes telles qu'elles se trouvent dans les plantes. Mais depuis quelque vingt-cinq ans, époque à laquelle remonte la synthèse de la vanilline réalisée par MM. Tiemann et Haarmann, une nouvelle industrie, celle des parfums artificiels, créée en France par G. de Laire a surgi, plus scientifique, plus savante que celle des parfums naturels. On peut dire que c'est en France qu'est née l'idée de cette industrie : Cahours d'une part, qui a découvert le salicylate de méthyle (essence de gaultheria); MM. Grimaux et Lauth d'autre part, qui ont indiqué un mode de préparation de l'aldéhyde benzylique (essence d'amandes amères) encore employé aujourd'hui, ont donné l'impulsion. Mais en Allemagne surtout, où les ressources de la science chimique ont été merveilleusement utilisées, cette étude a été poursuivie et a donné des résultats.

Les essences ont été étudiées au point de vue de leurs principes constitutifs, et d'un grand nombre d'entre elles on a pu retirer les substances à composition définie qui en sont les éléments odorants. Certains de ces principes, après établissement de leur constitution, ont été reproduits artificiellement. D'autres corps, tel le musc artificiel, ont été préparés, dont la composition ne correspond nullement aux produits naturels possédant le même parfum.

Nous entendons par *parfums artificiels*, non seulement ceux qui ont été obtenus de toutes pièces, mais encore ceux qui, par une série d'opérations chimiques, peuvent être isolés des principes qui les accompagnent dans les produits naturels. En un mot, nous étudierons dans cet ouvrage les parfums à composition définie. Si l'on voulait réserver le nom de *parfums artificiels* à ceux qui sont entièrement synthétiques, leur nombre serait fort restreint, car presque tous dérivent d'une façon plus ou moins directe d'un composé naturel retiré d'une huile essentielle. Il y a donc intérêt à savoir, dans un mélange quelconque, identifier et doser les divers principes. Pour faciliter l'exposition, nous avons rangé les divers parfums d'après leurs fonctions chimiques, imitant en cela le mode de classification des huiles essentielles préconisé par MM. Dupont et Charabot (1).

(1) J. Dupont et E. Charabot, *Agenda du Chimiste*, 1897, 555, *Act. chim.* I.

Nous traiterons, en tête de chaque chapitre, à un point de vue général, de l'identification, du dosage, de l'extraction et des modes de préparation applicables à tous les corps ayant une même fonction chimique et réunis en un même groupe. Ces substances seront étudiées ensuite, chacune en particulier, surtout au point de vue de leur préparation, de leur extraction, de leur identification et de leurs applications industrielles. Leurs formules de constitution seront indiquées, mais la démonstration de ces formules ne pouvant être comprise dans le cadre de ce livre, nous nous bornerons à renvoyer ceux de nos lecteurs que ces questions sauraient intéresser à l'ouvrage publié récemment par MM. Charabot, Dupont et Pillet, *les Huiles essentielles et leurs principaux constituants* (1).

(1) Baudry et Cie, éditeurs, Paris, 1899.

CHAPITRE PREMIER

COMPOSÉS NITRÉS

Nous trouvons, dans le catalogue des produits artificiels employés en parfumerie, un certain nombre de composés nitrés : le *nitrobenzène* ou *essence de mirbane* et les divers *muscs artificiels*.

NITROBENZÈNE, $C^6H^5.AzO^2$

Essence de mirbane.

Préparation. — Dans les laboratoires, le nitrobenzène s'obtient en traitant à froid le benzène par un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique. On introduit dans un ballon de 500 centimètres cubes : 110 grammes d'acide nitrique de densité rigoureusement égale à 1,386 et 100 grammes d'acide sulfurique ayant exactement pour densité 1,800.

On laisse refroidir le mélange et l'on ajoute très lentement 80 grammes de benzène pur et sec en refroidissant d'une façon continuelle et agitant vigoureusement. Toutes ces précautions doivent être scrupuleusement observées.

Après addition de la totalité du benzène, on surmonte le ballon d'un réfrigérant ascendant et l'on chauffe au bain-marie pendant une demi-heure (fig. 1) ; on verse

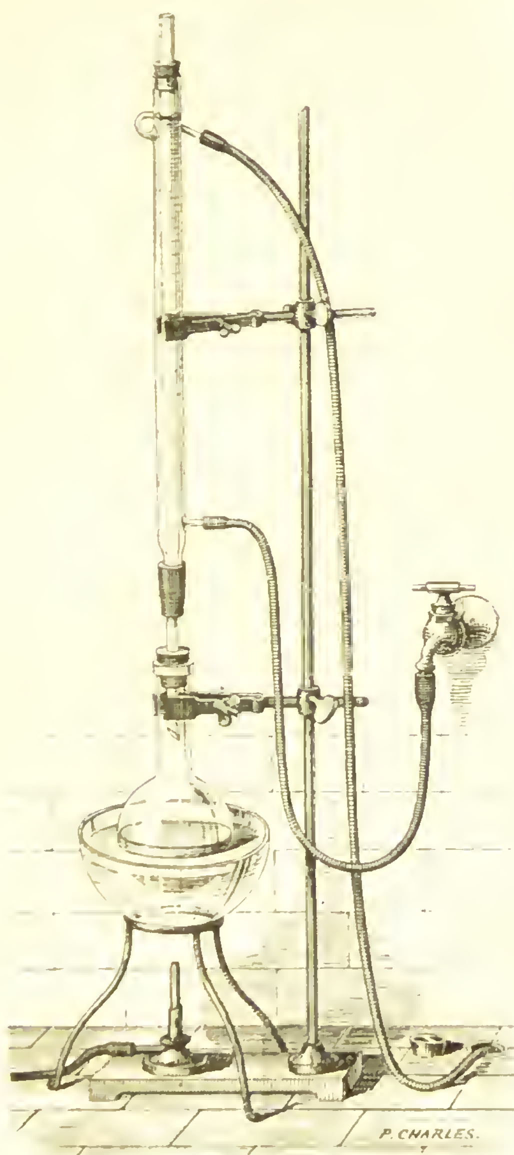


Fig. 1. — Ballon avec réfrigérant à reflux.

ensuite le produit dans l'eau et on le lave jusqu'à élimination de la totalité des acides. On obtient ainsi, lorsque l'opération a été bien conduite, un corps ayant une couleur ambrée; dans le cas contraire, sa couleur est brune et son odeur désagréable par suite de la formation de produits polynitrés. A la suite d'une opération manquée, on peut cependant purifier par un courant de vapeur d'eau le nitrobenzène, qui est entraîné tandis que les substances polynitrées ne le sont pas. On le sèche alors sur du chlorure de calcium, on le distille à feu nu et l'on recueille le produit qui passe entre 200 et 210°. Par un nouveau fractionnement on obtient le nitrobenzène bouillant à 205-208°. Le rendement ne dépasse pas 85 p. 100 de la quantité théorique.

Dans l'industrie, la préparation s'effectue dans des chaudières en fonte (fig. 2) de 1-2 mètres cubes qu'on charge à l'aide d'un entonnoir en S.

La masse est mélangée à l'aide d'un agitateur mécanique; le refroidissement s'opère au moyen d'un courant d'eau froide qui circule dans une chemise en tôle enveloppant la chaudière. Les vapeurs nitreuses, qui, dans une opération bien conduite, doivent être insignifiantes, se dégagent par une cheminée verticale.

Vers la fin de l'opération, on laisse la température s'élever jusqu'à 80-90°.

La vidange s'effectue par un robinet placé à la partie inférieure. L'acide sulfurique s'écoule tout d'abord, on recueille ensuite un mélange de nitrobenzène et de benzène en excès. On le fractionne par la vapeur d'eau. Le nitrobenzène isolé est ensuite lavé, d'abord à l'eau alcaline, puis à l'eau pure dans des cuves dans lesquelles arrive, de bas en haut, un courant d'eau qui se

déverse dans deux cuves semblables où se dépose le produit entraîné.

Propriétés. — Le nitrobenzène est une huile jaunâtre, bouillant à 208° sous la pression normale, cristallisant dans un mélange réfrigérant pour fondre

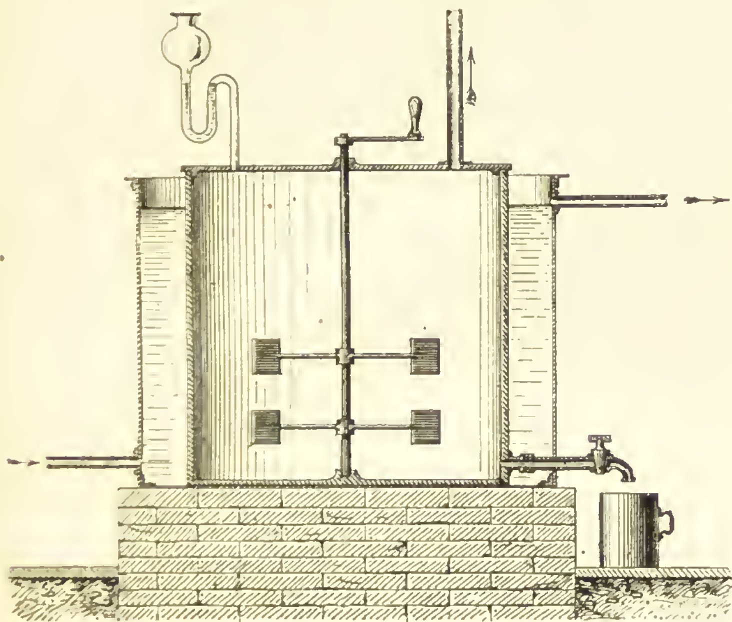


Fig. 2. — Préparation industrielle de la nitrobenzine.

à + 4°. Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité à 0° est de 1,2. Son odeur rappelle celle de l'essence d'amandes amères dont elle n'a cependant pas la finesse.

On le transforme facilement en aniline $C^6H^5AzH^2$.

Applications. — L'industrie des matières colorantes fait un usage considérable du nitrobenzène. On l'employait jadis fréquemment en parfumerie pour frauder l'essence d'amandes amères. Il est encore utilisé aujour-

d'hui dans la savonnerie commune sous le nom d'*essence de mirbane*.

MUSCS ARTIFICIELS

On sait depuis longtemps que, sous l'influence de l'acide nitrique, certaines substances organiques se transforment en produits doués d'une odeur musquée. D'après Kopp (1), Margraf aurait obtenu en 1759, en traitant par l'acide nitrique l'huile provenant de la distillation de l'ambre, une résine, qu'on appelait, à cause de son odeur, musc artificiel. En 1878 M. E. von Gerichten (2) relate que les cymènes chloro et bromonitrés ont une odeur de musc. En 1881, Kelbe (*Ann. Chem.*) décrit le trinitro-m-cymène (ou trinitro-m-isopropyltoluène) et dit qu'il possède une odeur spéciale, musquée, qui se développe surtout lorsqu'on chauffe ce corps.

En cherchant dans les publications des travaux de chimie organique, on trouve encore quelques indications de cette odeur musquée dégagée par des produits nitrés, mais aucun produit chimique ne fut employé industriellement pour remplacer le musc naturel avant 1888. Le 3 juillet de cette année, M. A. Baur prit un brevet allemand pour un procédé de fabrication de musc artificiel.

Il avait repris l'étude de l'essence de résine, dans laquelle M. Kelbe avait reconnu la présence du m-pseudobutyltoluène, et parvint à reproduire ce carbure artificiellement et à le transformer ensuite.

(1) Kopp, *Histoire de la Chimie*, IV, 395.
(2) Von Gerichten, *D. Chem. Ges.*, XI, 1092.

par nitration, en une substance possédant une très forte odeur de musc.

C'était le premier musc artificiel dont la composition chimique fût parfaitement définie.

Quelques années plus tard, M. Mallmann découvrit un nouveau musc à fonction cétonique que nous aurons l'occasion de décrire.

Le procédé Baur devait évidemment détrôner les méthodes d'obtention du musc artificiel consistant à nitrer l'huile de succin, méthodes qui n'ont d'ailleurs jamais eu grand succès dans l'industrie des parfums. Cependant un certain nombre de brevets ont été pris durant ces dernières années pour la préparation du musc artificiel au moyen des résines ; nous n'en ferons évidemment pas mention dans ce qui suivra.

Classification des muscs artificiels.

On connait actuellement un nombre considérable de substances possédant une odeur de musc généralement très intense. Ce sont des benzènes polysubstitués, trinitrés ou dinitrés. Les propriétés odorantes de ces corps paraissent dues à la présence des groupements nitro dans des molécules telles que les deux suivantes :



où R représente un radical alcoolique C^nH^{2n+1}, généralement CH^3 ; R' l'un des groupements $C(CH^3)^3$, C^5H^{11} ou C^3H^7 ; R" soit un reste alcoolique généralement CH^3, soit un groupe éther phénolique $O.C^nH^{2n+1}$.

Les groupements nitro occupent, dans les muscs trinitrés, les positions symétriques 2, 4, 6.

Lorsque dans le noyau benzénique de ces muscs on remplace le dernier hydrogène non-substitué, celui rattaché au carbone 5, par certains éléments ou groupements, on obtient encore des muscs. De même lorsqu'on remplace un groupe nitro par certains éléments ou groupements ; on a alors les muscs dinitrés.

Les deux premiers en date, dans cette série de muscs artificiels, ont été le trinitrobutyltoluène, et le trinitrobutylxylène. Le hasard a voulu qu'ils se trouvassent aussi être les deux plus importants au point de vue industriel. Et depuis leur apparition sous le nom de « musc Baur », il ne semble pas avoir été trouvé rien de meilleur, comme puissance ou qualité de parfum, pour fournir un succédané du musc naturel.

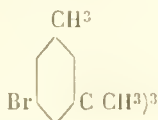
Indépendamment des corps qui rentrent dans les catégories que nous venons d'indiquer, M. Baur a étudié un certain nombre de dérivés nitrés au point de vue de leurs propriétés odorantes.

Il a voulu s'assurer si le *pseudobutylbenzène* donnait un dérivé trinitré possédant l'odeur du musc. Il a obtenu ce carbure par la méthode de Friedel et Crafts, aussi bien avec le bromure d'isobutyle, qu'avec le chlorure de pseudobutyle. Le butylbenzène ainsi préparé donne un dérivé mononitré doué d'une odeur désagréable, un dérivé dinitré et un dérivé trinitré ne possédant ni l'un ni l'autre l'odeur du musc : donc la présence des trois groupes nitro et du groupe $C(CH^3)^3$ ne suffit pas pour que le corps ait l'odeur du musc (1).

(1) Baur, *D. Chem. Ges.*, XXVII, 1610.

Le *dipseudobutylbenzène*, fusible à 76°, donne un dérivé dinitré et un dérivé trinitré qui ne sont doués que d'une faible odeur de musc. Ces composés ne doivent donc pas entrer dans la catégorie des muscs proprement dits.

Les dérivés mononitré et dinitré du brômopseudobutyltoluène



ne sentent pas le musc. L'éthylpseudobutylbenzène donne un dérivé dinitré ne possédant qu'une faible odeur musquée.

Nous ne nous attarderons pas à énumérer tous les dérivés nitrés obtenus ne possédant point l'odeur du musc. Nous nous contenterons d'ajouter que tous les muscs artificiels connus jusqu'ici répondent aux formules générales indiquées plus haut et rentrent dans les diverses séries que nous allons passer en revue.

D'après ce que nous venons de voir, les muscs se divisent en deux classes bien distinctes :

Les *muscs trinitrés* ;

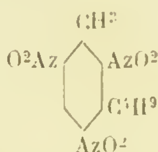
Les *muscs dinitrés*.

Passons en revue les représentants de chacune de ces deux classes.

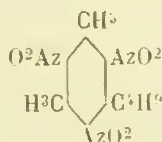
Muscs trinitrés. — Les muscs trinitrés peuvent être divisés en cinq séries de corps :

1° *Série du trinitropseudobutyltoluène*. — Cette série comprend les dérivés trinitrés d'hydrocarbures benzéniques renfermant une chaîne C^nH^{2n+1} et une chaîne

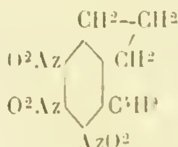
$\left(C^4H^9 \text{ butylique tertiaire} - C \begin{matrix} CH^3 \\ -CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \right)$ ou bien C^5H^{11}, ou bien encore C^3H^7. Le type de ces muses est le *trinitropseudobutyltoluène* :



2° *Série du trinitropseudobutylxylène.* — On y rencontre les muses dérivant des précédents par substitution d'un radical alcoolique à l'unique atome d'hydrogène restant dans le noyau benzénique. Le type de ces muses est le *trinitropseudobutylxylène* :



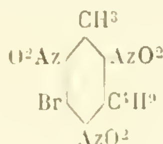
3° *Série du trinitropseudobutylhydrindène.* — Elle comprend les dérivés trinitrés d'hydrocarbures benzéniques renfermant un groupement C^4H^9 et une chaîne latérale fermée sur le noyau aromatique, tel le *trinitropseudobutylhydrindène* :



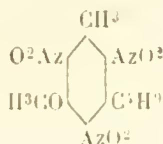
4° *Série des dérivés halogénés du trinitropseudobutyltoluène.* — Nous rangerons dans cette série les muses qui dérivent de ceux de la première série par substitution d'un atome d'élément halogène (chlore.

brome ou iode) au dernier atome d'hydrogène restant dans le noyau benzénique.

Tel, par exemple, le *trinitrobromopseudobutyltoluène* :

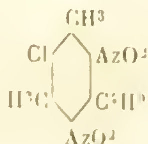


3° *Série de l'éther méthylique du trinitropseudobutylcrésylol.* — Dans cette série on rencontre les muscs qui dérivent de ceux de la première série par substitution d'un groupement OR (éther phénolique) au dernier atome d'hydrogène restant dans le noyau benzénique. Exemple : l'*éther méthylique du trinitropseudobutylcrésylol* :

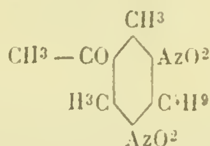


Muscs dinitrés. — Les muscs dinitrés peuvent, dans l'état actuel de nos connaissances, être divisés en cinq séries :

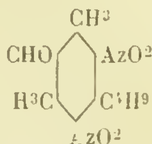
1° *Série des dérivés halogénés du dinitropseudobutylxylène.* — Les muscs de cette série dérivent de ceux de la série du dinitropseudobutylxylène par substitution d'un atome d'élément halogène (chlore, brome ou iode) à un groupement AzO^2. Exemple : le *dinitrochloropseudobutylxylène* :



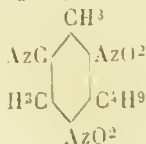
2° *Série de la dinitropseudobutyltolylcétone et de la dinitropseudobutylxylylcétone.* — Cette série comprend les muscs qui dérivent de ceux de la série du trinitropseudobutyltoluène ou xylène par substitution d'un radical acide à un groupement AzO^2. Ainsi, la *dinitropseudobutylxylylcétone* :



3° *Série de l'aldéhyde dinitropseudobutyltoluique.* — Dans cette série seront rangés les muscs qui dérivent de ceux de la série du trinitropseudobutyltoluène ou xylène par substitution d'un groupement aldéhydique CHO à un groupement AzO^2. Citons l'*aldéhyde dinitrodiméthylpseudobutylbenzylique* :

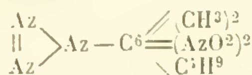


4° *Série du dinitrocyanopseudobutyltoluène et du dinitrocyanopseudobutylxylène.* — Les termes de cette série proviennent de la substitution du groupement CAz à un groupement AzO^2 de ceux de la série du trinitropseudobutyltoluène ou xylène. Exemple : le *dinitrocyanopseudobutylxylène* :



5° *Série de la dinitropseudobutyltolylazimide.* — Les muscs de cette série dérivent de ceux de la

série du trinitropseudobutyltoluène ou du trinitropseudobutylxylène par substitution d'un groupement azimide $-Az\langle{}^{Az}_{Az}\|$ à un groupement AzO^2. Citons la *dinitrobutylxylylazimide* :



Nous devons ajouter que ces muscs, propriété de la maison de Laire et Cie et des fabriques de Thann et de Mulhouse, ne se trouvent pas tous couramment dans le commerce ; les seuls produits que l'on prépare industriellement sont : le trinitropseudobutyltoluène et le trinitropseudobutylxylène (muscs Baur), et le musc cétonique (musc Mallmann). Néanmoins, nous les étudierons tous, en insistant davantage sur les plus importants.

Ire CLASSE. — MUSCS TRINITRÉS

1re Série. — Trinitrobutyltoluène.

C'est au mois de janvier 1889 que M. Baur prit son premier brevet pour la préparation du musc artificiel. Ce savant rencontra dans l'essence de résine deux butyltoluènes signalés antérieurement par M. Kelbe et parvint à reproduire l'un d'eux par l'action du bromure d'isobutyle, $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\rangle CH - CH^2Br$, sur le toluène en présence du chlorure d'aluminium, d'après la méthode de Friedel et Crafts. Le musc artificiel dont nous avons à nous occuper dérive de ce carbure.

Préparation. — Pour préparer le butyltoluène qui doit servir de matière première pour obtenir le musc, on chauffe au réfrigérant à reflux un mélange de chlorure ou de bromure d'isobutyle et de toluène en ajoutant du chlorure d'aluminium. Le produit de la réaction est additionné d'eau, distillé à la vapeur, puis soumis à la distillation fractionnée (fig. 3 et 4). On recueille les portions qui passent entre 170 et 200°.

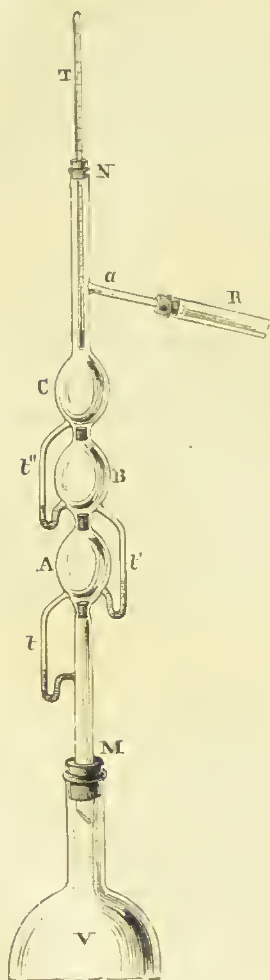


Fig. 3. — Appareil Le Bel et Henninger pour la distillation fractionnée.

Cette fraction est ensuite nitrée au moyen d'un mélange de 1 partie d'acide nitrique de densité 1,5 et de 2 parties d'acide sulfurique fumant à 15 p. 100 d'anhydride.

Le produit obtenu est lavé à l'eau et soumis à la cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi des cristaux jaunâtres qui sentent fortement le musc et fondent à 96-97°.

Dans la préparation du butyltoluène il peut se former, ainsi que l'a constaté M. Baur (1), un produit complexe. La portion qui nous intéresse, celle distillant entre 170 et 200°, renferme notamment du butyltoluène; mais elle peut contenir aussi du butylbenzène, du butylxylène, du

(1) Baur, *D. Chem. Ges.*, XXVII, 1606.

butyléthylbenzène, ainsi que les dérivés amyliques correspondants et une petite proportion de dérivés propyliques analogues.

Les xylènes et les éthylbenzènes substitués proviennent en partie du xylène et de l'éthylbenzène contenus dans le toluène du commerce; d'autre part ils se forment aux dépens du toluène même qui, sous l'action du chlorure d'aluminium, se scinde partiellement en benzène, xylène, éthylbenzène et autres carbures, ainsi que l'ont montré Friedel et Crafts (1).

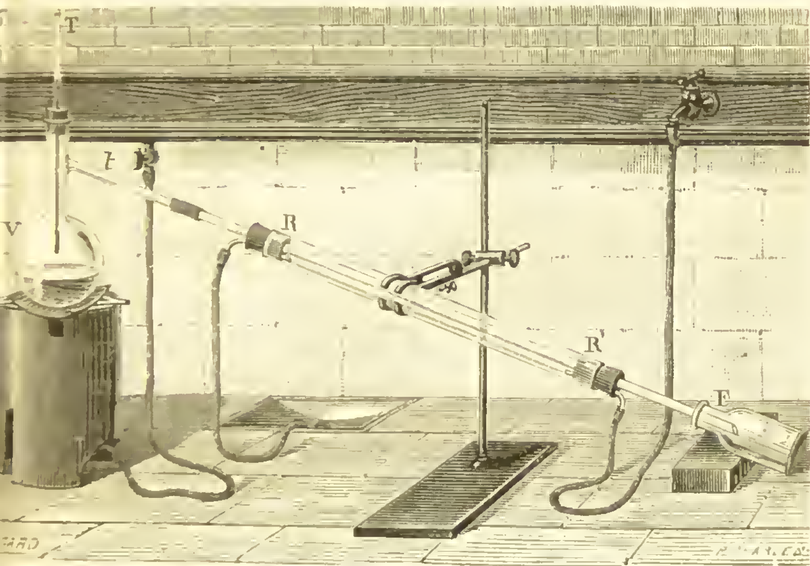


Fig. 4. — Distillation fractionnée.

Quant aux dérivés amyliques et propyliques, leur présence provient de ce que les alcools correspondants se rencontrent constamment dans l'alcool butylique du

(1) FRIEDEL et CRAFTS, *C. R.*, CI, 1218.

commerce. Mais quand on prend les précautions voulues, ces corps se forment ou n'existent qu'en très petite quantité et la purification du produit cristallisé obtenu se fait facilement par simple cristallisation dans l'alcool.

Pour préparer le trinitropseudobutyltoluène on peut aussi employer le procédé suivant, breveté également par M. Baur, mais moins avantageux que le précédent :

On part, soit du dibutyltolylméthane :



$$CH^2\left[C^6H^3<^{CH^3}_{C^4H^9}\right]^2$$

soit du tributyltolylméthane :



$$CH\left[C^6H^3<^{CH^3}_{C^4H^9}\right]^3$$

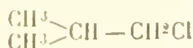
Un kilogramme de l'un de ces deux corps est ajouté à 9-10 kilogrammes d'un mélange à parties égales d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique fumant à 20 p. 100 d'anhydride. On chauffe pendant quelques heures au bain-marie et l'on verse dans l'eau le produit de la réaction. On filtre le précipité, on le lave et on le fait cristalliser dans l'alcool. On obtient ainsi le trinitropseudobutyltoluène.

Propriétés. — Le trinitropseudobutyltoluène se présente sous la forme de cristaux d'un blanc jaunâtre, fusibles à 96-97°. Chauffé en solution alcoolique avec de la naphtaline, il donne une combinaison de la formule $2C^{11}H^{13}(AzO^2)^3 + C^{10}H^8$, que l'on peut dédoubler par distillation dans un courant de vapeur d'eau. Ce corps fond à 89-90°.

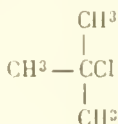
Traité en solution alcoolique, au bain-marie, par la quantité théorique de sulfure d'ammonium, le trinitropseudobutyltoluène donne un dérivé amidonitré qui cris-

tallise dans l'alcool en aiguilles brunes, fusibles à 126°.

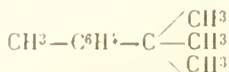
Sous l'influence du chlorure d'aluminium, le chlorure d'isobutyle :



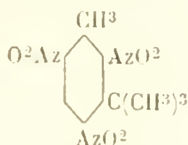
se transforme en chlorure de butyle tertiaire :



de sorte que le butyltoluène qu'on obtient renferme le groupement butyle tertiaire; sa formule est donc la suivante :



Quant au musc qui en dérive (trinitropseudobutyltoluène), on doit le représenter par la formule :



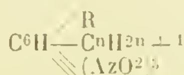
Dans les autres formules possibles figureraient en effet au moins deux groupements AzO^2 en position ortho, de sorte qu'elles doivent représenter des corps attaquables par la potasse, l'ammoniaque ou l'aniline, ce qui n'a pas lieu pour le musc qui nous occupe.

Autres muscs de la série.

M. Baur a préparé un certain nombre de composés analogues à celui que nous venons de décrire, en vue de trouver tous les corps possédant l'odeur du musc.

L'*éthylbutylbenzène* a été préparé par la méthode de Friedel et Crafts à froid. Il a donné un *dérivé trinitré*, très difficile à obtenir, mais doué d'une forte odeur de musc.

D'une manière générale, il semble que les dérivés trinitrés d'hydrocarbures aromatiques de la formule générale :



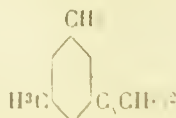
(R représentant l'un des radicaux C^2H^5, C^5H^{11} ou C^3H^7) possèdent une odeur de musc.

2e Série. — Trinitrobutylxylène.

M. Baur a constaté que si l'on remplace dans les muscs de la série précédente le dernier hydrogène du noyau benzénique par des radicaux alcooliques, on obtient des corps à odeur de musc. Le plus important de ces muscs est le trinitropseudobutylxylène.

Préparation. — Le pseudobutyl-m-xylène s'obtient, comme le pseudobutyltoluène, par l'action du chlorure d'isobutyle ou du chlorure de butyle tertiaire sur le m-xylène en présence du chlorure d'aluminium. Les résultats sont les mêmes, qu'on emploie le chlorure d'isobutyle ou le chlorure de butyle tertiaire, car, avons-nous vu plus haut, le chlorure d'aluminium isomérise le premier de ces corps. Nous ne reviendrons plus sur ce point.

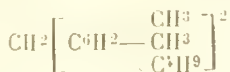
L'étude des produits d'oxydation du corps formé a montré qu'il s'agit du composé :



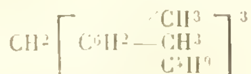
Il bout à 200-202° sous 747 millimètres.

Traité par le mélange d'acides sulfurique et nitrique, il fournit le dérivé trinitré qui possède une forte odeur de musc.

On peut encore obtenir le trinitrobutylxylène en opérant, comme lorsqu'il s'agit de préparer le trinitrobutyltoluène, sur le dibutylxylylméthane :



ou sur le tributylxylylméthane :



M. Baur a observé (certif. d'add. du 8 août 1893, n° 195360), que, comme les hydrocarbures méthylés et butylés, les hydrures de ces carbures donnent des dérivés trinitrés sentant le musc. Lors de la nitration, les atomes d'hydrogène additionnels sont éliminés et l'on obtient les mêmes produits nitrés qu'avec les hydrocarbures non hydrogénés. Pour obtenir le trinitrobutylxylène en mettant à profit cette observation, on opère de la façon suivante :

On additionne 108 grammes de dihydroxylène de 500 grammes de sulfure de carbone, on ajoute ensuite 92g,5 de chlorure de butyle tertiaire puis, peu à peu, 20 grammes environ de chlorure d'aluminium. On chauffe au bain-marie jusqu'à ce que le dégagement d'acide chlorhydrique prenne fin.

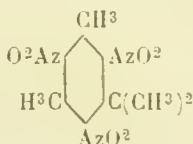
On évapore ensuite le sulfure de carbone, on ajoute de l'eau au résidu, on distille le produit formé avec la vapeur d'eau et on le fractionne.

La portion bouillant entre 190 et 210° renferme principalement du dihydrobutylxylène.

On introduit peu à peu 50 grammes de ce dihydrobutylxylène dans 600-800 grammes d'un mélange contenant 1 partie d'acide nitrique fumant et 2 parties d'acide sulfurique fumant à 10-15 p. 100 d'anhydride. On chauffe ensuite le tout pendant quelques heures au bain-marie jusqu'à ce qu'une petite quantité de produit versée dans l'eau se solidifie immédiatement.

La totalité de la masse est alors jetée dans l'eau et le produit nitré qui se sépare, soumis à la cristallisation dans l'alcool.

Propriétés. — Le trinitrobutylxylène fond à 110°. Sa formule de constitution est la suivante :



3e Série. — Trinitrobutylhydrindène.

On peut (certif. d'add. du 30 juin 1894, n° 195300), pour la préparation des muscs artificiels, remplacer les carbures aromatiques à chaîne latérale ouverte par des carbures à chaîne latérale fermée tels que l'hydrindène :



Préparation. — Si, dans la molécule de l'hydrindène, par exemple, on introduit le radical butyle et si l'on nitre le produit formé, on obtient un dérivé trinitré à odeur de musc.

Au lieu d'opérer sur le butylhydrindène, on peut partir du propylhydrindène, mais on obtient, dans ce dernier cas, des résultats moins satisfaisants.

Pour préparer le butylhydrindène on emploie la méthode de Friedel et Crafts : On chauffe au réfrigérant ascendant :

Hydrindène..............................	30 parties.
Chlorure d'aluminium....................	7 —
Chlorure de butyle tertiaire............	10 —

On arrête l'opération lorsque le dégagement d'acide chlorhydrique est terminé. On ajoute de l'eau, on distille avec un courant de vapeur et on purifie par fractionnement le butylhydrindène formé.

Il bout à 237-240°.

Pour obtenir son dérivé trinitré, il est avantageux de préparer d'abord le dérivé dinitré à l'état de pureté et de soumettre celui-ci à une nitration ultérieure.

Pour cela, on introduit 10 parties de carbure dans un mélange de 40 parties d'acide nitrique fumant à 87 p. 100 et 80 parties d'acide sulfurique à 15 p. 100 d'anhydride, en ayant soin de bien refroidir.

Après quelques heures de repos, on verse la masse dans l'eau, on filtre, on lave le produit à la soude, puis à l'eau, enfin on le fait cristalliser dans l'alcool.

On obtient ainsi des cristaux blancs, fusibles à 121°, ne possédant pas l'odeur du musc.

Pour transformer ce dérivé dinitré en dérivé trinitré, on en introduit 10 parties dans un mélange acide composé de :

Acide nitrique fumant..................	40 parties.
Acide sulfurique à 15 p. 100 d'anhydride.	40 —
Acide sulfurique à 60 p. 100 d'anhydride.	40 —

On fait digérer le mélange au bain-marie à une température ne dépassant pas 50-55°. Au bout de quelques heures on verse la masse dans l'eau et on fait cristalliser le produit dans l'alcool.

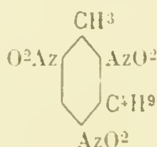
L'introduction du radical butyle dans la molécule de l'hydrindène peut aussi se faire en versant le carbure mélangé à l'alcool butylique dans l'acide sulfurique concentré. On obtient ainsi le carbure et son dérivé sulfoné. Ce dernier, par nitration, fournit du musc.

Le premier procédé est le plus avantageux.

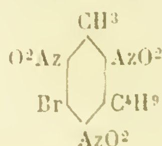
Propriétés.— Le trinitrobutylhydrindène se présente sous la forme d'aiguilles blanches peu solubles dans l'alcool froid, possédant une odeur de musc très intense et fondant à 139-140°.

4e Série. — Dérivés halogénés du trinitrobutyltoluène.

Le dernier atome d'hydrogène du noyau benzénique du trinitrobutyltoluène,



peut être remplacé par un atome d'élément halogène sans que les propriétés odorantes soient sensiblement modifiées (certif. d'add. du 9 fév. 1895, n° 215355) :



Le trinitrobromobutyltoluène, par exemple, possède une odeur analogue à celle du trinitrobutyltoluène.

Préparation. — Pour préparer les muscs de la quatrième série on soumet à une nitration énergique les dérivés halogénés symétriques du butyltoluène, tels que le m-bromobutyltoluène.

Ces dérivés peuvent s'obtenir de deux façons : soit en remplaçant dans le m-butylcrésylol,



le groupement OH par un élément halogène au moyen des dérivés halogénés du phosphore, soit en introduisant dans le m-bromotoluène un groupe butyle d'après le procédé de Friedel et Crafts.

C'est cette dernière méthode qu'il est le plus avantageux d'employer.

Soit, par exemple, à préparer le m-bromobutyltoluène. A un mélange de 4 parties de m-bromotoluène et de 4 parties de chlorure de butyle tertiaire on ajoute peu à peu, et à froid, 1 partie de chlorure d'aluminium. On abandonne le mélange à lui-même, à froid. Quand le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, on verse la masse dans l'eau et on soumet l'huile qui se sépare à la distillation fractionnée.

La portion recueillie entre 230 et 250° contient le m-bromobutyltoluène qui, à l'état de pureté, bout à 243-245°.

Ce corps est ajouté, par petites portions, à environ 10 parties de mélange d'acides sulfurique et nitrique.

Après addition de la totalité du m-bromobutyltoluène, on chauffe le mélange au bain-marie jusqu'à ce qu'un peu de produit, versé dans l'eau, se solidifie immédiatement.

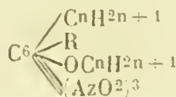
On jette alors la masse dans l'eau et l'on fait cristalliser dans l'alcool, ou dans un autre dissolvant approprié, le produit qui se sépare.

Propriétés. — Le trinitrobromobutyltoluène se présente sous la forme d'aiguilles d'un blanc jaunâtre, fusibles à 119°. C'est un corps possédant une forte odeur de musc.

5e Série. — Éther méthylique du trinitrobutylcrésylol.

Lorsqu'on remplace dans le trinitrobutyltoluène le dernier atome d'hydrogène du noyau benzénique par des groupements éthers phénoliques, OCH^3, OC^2H^5, etc., on obtient des composés à odeur de musc (brevet Baur du 5 août 1891, n° 215355).

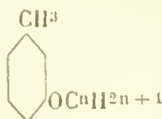
Ces composés possèdent la formule générale :



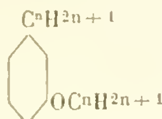
R représentant l'un des radicaux C^4H^9, C^5H^{11} ou C^3H^7.

Le butylanisol, $C^6H^4 \langle {OCH^3 \atop C^4H^9}$, donne un dérivé nitré qui ne possède qu'une très faible odeur de musc : il en est de même des dérivés nitrés des éthers du para ou de l'ortho-butylcrésylol.

Au contraire, les dérivés butyliques, amyliques et propyliques des éthers du méta-crésylol,



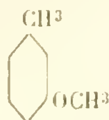
et, d'une manière générale, les mêmes dérivés des éthers de phénols substitués en méta,



donnent des produits trinitrés à odeur de musc.

Préparation. — Indiquons un certain nombre d'exemples de préparation de ces corps.

1. A un mélange de 100 parties d'éther méthylique du m-crésylol :



et de 50 parties de chlorure de butyle tertiaire ou de chlorure d'isobutyle, on ajoute 6 parties de chlorure d'aluminium et on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique ait cessé de se dégager. Il faut pour cela environ vingt-quatre heures.

On distille ensuite le produit de la réaction avec la vapeur d'eau et l'on isole par distillation fractionnée l'éther méthylique du butyl-m-crésylol.

Ce corps se présente, à l'état de pureté, sous la forme d'un liquide incolore doué d'une odeur aromatique et distillant à 222-224°.

Si, au lieu d'employer du chlorure de butyle préparé

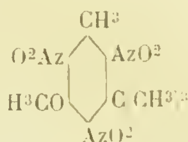
avec l'alcool isobutylique pur, on fait usage d'un produit obtenu à l'aide de l'alcool butylique du commerce, on est conduit à un éther distillant entre 200 et 240° et renfermant, outre le dérivé butylique, les dérivés amylique et propylique.

L'éther butylique est ensuite nitré. Pour cela on le verse avec précaution dans un mélange de 5 parties d'acide nitrique fumant et de 10 parties d'acide sulfurique légèrement fumant.

On chauffe au bain-marie jusqu'à ce qu'une portion du produit versée sur de la glace se prenne en une masse cristalline.

On arrête alors l'opération, on verse la masse sur la glace ou dans l'eau froide et l'on fait cristalliser dans l'alcool, ou dans un autre dissolvant approprié, le produit qui se sépare.

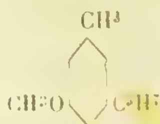
On obtient ainsi l'éther trinitré :



qui se présente sous la forme d'aiguilles d'un blanc jaunâtre, douées d'une forte odeur de musc.

II. On peut remplacer le chlorure de butyle par une quantité égale de chlorure ou de bromure d'isopropyle, ou de propyle normal, et l'on opère comme il vient d'être dit à propos de l'exemple précédent.

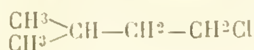
L'éther méthylique du propylcrésylol.



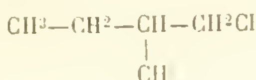
distille entre 200 et 210°.

La nitration s'effectue comme dans l'exemple précédent.

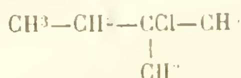
III. On peut encore remplacer le chlorure de butyle par le chlorure d'amyle ordinaire :



le chlorure d'amyle actif :

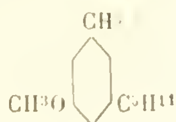


ou le chlorure d'amyle tertiaire :



Dans les trois cas on arrive au même résultat, par suite de la transposition moléculaire provoquée par le chlorure d'aluminium.

L'éther méthylique de l'amylcrésylol,



bout à 237-240°.

La nitration s'effectue encore comme dans le premier exemple.

Aux divers chlorures d'amyle on peut substituer l'amylène. A un mélange de 100 parties de m-crésylol et de 10 parties de chlorure d'aluminium, on ajoute peu à peu, en agitant, 40 parties d'amylène. On active la réaction en chauffant au bain-marie et on termine l'opération comme il a été dit à propos du premier exemple.

IV. On peut enfin préparer l'éther méthylique des trinitro-m-crésylols butylés, propylés et amylés en introduisant les radicaux butyle, propyle ou amyle dans le m-crésylol, nitrant le dérivé ainsi obtenu et transformant ensuite le produit en éther d'après les méthodes connues.

Les dérivés qui prennent naissance ne sont pas identiques, mais seulement isomériques avec les précédents. Ils s'en distinguent par l'odeur. Toutefois, on obtient des corps identiques aux précédents en éthérifiant le butyl, le propyl ou l'amylcrésylol avant de le nitrer.

On chauffe 100 parties de m-crésylol avec 80 parties d'alcool isobutylique, par exemple, et 240 parties de chlorure de zinc, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux. On traite le produit par l'eau pour éliminer le chlorure de zinc et on purifie par distillation fractionnée le butylcrésylol formé, qui passe entre 230 et 260°.

Le propyl et l'amylcrésylol se préparent d'une façon analogue.

Quant aux éthers, ils s'obtiennent par la méthode habituelle, qui est bien connue.

La nitration s'effectue de la façon la plus avantageuse en solution acétique avec l'acide nitrique fumant.

Si l'on a préparé les dérivés nitrés, non pas des éthers des crésylols substitués, mais des crésylols substitués eux-mêmes, on éthérifie les produits obtenus en chauffant leurs sels sodiques avec les dérivés halogénés des radicaux alcooliques.

IIe CLASSE. — MUSCS DINITRÉS

Etudions, dans l'ordre indiqué plus haut, les principaux muscs dinitrés.

1re Série. — Bromodinitrobutylxylène.

En remplaçant dans le trinitrobutylxylène un groupe AzO^2 par un atome d'élément halogène, on obtient des corps possédant une forte odeur de musc (certif. d'add. du 19 août 1895, n° 195360).

Préparation. — Pour obtenir ces corps, on peut préparer tout d'abord le carbure hologéné et le nitrer ensuite, ou bien remplacer dans la dinitrobutylxylidine le groupe AzH^2 par un atome d'élément halogène.

Ces méthodes permettent d'obtenir :

Le *chlorodinitrobutylxylène*, qui cristallise en aiguilles brunâtres, fusibles à 82° ;

Le *bromodinitrobutylxylène*, qui se présente sous la forme d'aiguilles incolores ou de prismes effilés, fusibles à 73°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther et les autres solvants organiques ;

L'*iododinitrobutylxylène*, cristallisant sous la forme d'aiguilles légèrement jaunâtres, fusibles à 105°, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Indiquons les deux modes de préparation énumérés plus haut, dans le cas du bromodinitrobutylxylène.

I. On verse petit à petit, en refroidissant, 1 kilogramme de brome dans 1 kilogramme de butylxylène dans lequel un peu d'iode a été dissous.

Au bout de quelque temps, le mélange se prend en une masse rougeâtre qu'on jette dans l'eau ; on la lave avec une solution diluée d'acide sulfureux, puis avec de l'eau pure, et on la fait cristalliser dans l'alcool.

On obtient ainsi le bromobutylxylène, qui se présente sous la forme d'aiguilles fines et brillantes, fusibles à 45°.

On introduit ce bromobutylxylène dans 10 parties de mélange sulfo-nitrique, ou bien dans l'acide nitrique à 98-100 p. 100.

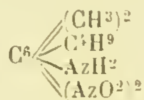
Après un repos de quelques heures, on verse le produit dans l'eau, on le lave et on le fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool.

II. On peut obtenir le même corps en partant de la dinitrobutylxylidine.

Pour préparer la dinitrobutylxylidine, on dissout 1 kilogramme de trinitrobutylxylène dans 10 kilogrammes d'alcool et on ajoute une fois et demie ou deux fois la quantité de sulfure d'ammonium nécessaire pour réduire un groupe AzO^2 en un groupe AzH^2.

On chauffe au réfrigérant ascendant jusqu'à ce qu'on obtienne une liqueur jaune clair. On distille ensuite la majeure partie de l'alcool et on verse le résidu dans l'eau.

Après purification dans l'alcool, le produit obtenu cristallise en fines aiguilles ou en prismes jaunes très courts, fusibles à 170°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. C'est la dinitrobutylxylidine :



On la diazote, en solution dans l'acide sulfurique ou chlorhydrique concentré, et l'on remplace le groupe AzH^2 par un élément halogène, d'après les méthodes connues.

On obtient ainsi un bromodinitrobutylxylène identique à celui qui prend naissance lorsqu'on emploie la méthode précédente.

2e Série. — Dinitrobutyltolylcétone et de la dinitrobutylxylylcétone.

M. Mallmann a fait breveter, en 1894, un nouveau musc obtenu en nitrant les cétones du butyltoluène ou du butylxylène (n° 243951).

En 1892-93, plusieurs demandes de brevets avaient été faites pour la préparation du musc artificiel par nitration de certaines cétones.

L'un de ces brevets consistait à préparer les cétones par distillation sèche du tolylate et du valérianate de calcium, ou bien à traiter le toluène ou le xylène par le chlorure de l'acide valérianique et le chlorure d'aluminium. Une autre méthode encore consistait à traiter le butyltoluène par l'anhydride benzoïque et l'acide phosphorique.

D'après les recherches de M. Baur (1), ces cétones ne fournissent, par nitration, aucun produit ayant l'odeur du musc.

Au contraire, si l'on introduit dans le butyltoluène ou dans le butylxylène un groupe acétyle, on obtient des méthylcétones qui donnent, lorsqu'on les nitre, des corps possédant l'odeur du musc. Ces produits peuvent être dérivés du trinitrobutyltoluène ou du trinitrobutylxylène étudiés plus haut en remplaçant un groupement AzO^2 par un groupe cétonique.

Préparation. — Pour préparer la méthylcétone du butyltoluène, qui donne, par nitration, un produit à odeur de musc, on traite 1 partie de butyltoluène en solution dans 20 parties de sulfure de carbone et en

(1) Baur, *D. Chem. Ges.*, XXXI, 1344.

présence de 6 parties de chlorure d'aluminium, par 6 parties de chlorure d'acétyle. On obtient ainsi une cétone qui se présente sous la forme d'une huile douée d'une odeur aromatique agréable, bouillant à 255-258°.

Par nitration avec l'acide nitrique à 100 p. 100, à la température de 0°, cette cétone donne un dérivé dinitré doué d'une forte odeur de musc.

La méthylcétone qu'on obtient avec le butylxylène bout à 265° et cristallise en gros feuillets fusibles à 45°,5 (Mallmann), à 48° (Baur). En traitant 1 partie de cette cétone par 10 parties d'acide nitrique de densité 1,525 à une basse température, on obtient une cétone dinitrée qui possède une forte odeur de musc.

Propriétés. — La *dinitrobutyltolylcétone*, obtenue comme il a été dit plus haut, fond à 131°. Le groupe cétonique ne s'y trouve pas fixé en position symétrique, mais bien à l'une des positions occupées par un des groupes nitro du trinitrobutyltoluène.

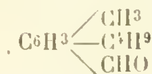
La *dinitrobutylxylylcétone*, dont nous venons d'indiquer la préparation, cristallise en aiguilles fusibles à 136° (Baur).

Oxydée par le permanganate, cette dinitrocétone donne de l'acide dinitroglyoxylique.

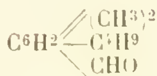
M. Baur a décrit, outre les deux cétones dont nous venons de nous occuper : la *butyrylcétone*, bouillant à 290-295°, fusible à 50°, et la *valérylcétone*, bouillant à 185-190° sous 14 millimètres, dont les *dérivés dinitrés*, fusibles respectivement à 128° et à 151°, sont doués d'une forte odeur de musc.

3e Série. — Aldéhyde dinitrobutyltoluique et aldéhydes analogues.

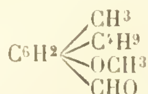
Les dérivés dinitrés des aldéhydes du butyltoluène :



du butylxylène,



et de l'éther méthylique du butyl-m-crésylol :



possèdent une odeur de musc très prononcée (certif. d'add. du 18 juin 1896, n° 195360).

Préparation. — Les aldéhydes que nous venons d'énumérer se préparent par les méthodes habituelles, en partant des hydrocarbures ou de l'éther phénolique correspondants.

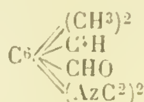
La nitration s'effectue dans les meilleures conditions avec l'acide nitrique à 99-100 p. 100 et à froid.

Indiquons, avec quelques détails et à titre d'exemple, la préparation de l'aldéhyde dinitrobutylxylylique. On introduit, à froid, l'aldéhyde butylxylylique (aldéhyde diméthylbutylbenzylique), fusible à 60° et bouillant à 250°, dans 10 fois son poids d'acide nitrique à 99-100 p. 100.

Après quelques heures de repos, on verse le tout sur de la glace, on filtre le précipité qui se forme et on le fait cristalliser dans l'alcool.

Propriétés. — L'aldéhyde dinitrobutylxylylique ainsi obtenue se présente sous la forme de feuillets blancs, allongés, fusibles à 112-113°, insolubles dans l'eau, facilement solubles dans les solvants organiques.

Elle répond à la formule :



Son point de fusion est celui du trinitrobutylxylène, mais elle s'en distingue par sa nature chimique comme d'ailleurs par sa composition.

Par oxydation, elle fournit un acide dinitré, fusible à 236°.

Avec l'hydroxylamine, elle donne une oxime.

Les autres aldéhydes dinitrées, obtenues d'une façon analogue, ont la plus grande ressemblance avec celle que nous venons de décrire.

4e Série. — Dinitrocyanobutyltoluène.

Les dérivés cyanés des hydrocarbures aromatiques et des éthers phénoliques butylés sont susceptibles de fournir, par nitration, des corps possédant l'odeur du muse (certif. d'add. du 24 octobre 1894, n° 195300).

Ainsi, les dérivés cyanés du butyltoluène, du butylxylène et de l'éther méthylique du butyl-m-crésylol, se transforment, sous l'influence de l'acide nitrique, en dérivés nitrés renfermant le groupe CAz et possédant une odeur de musc très prononcée.

Préparation. — Dans un mélange de 40 parties d'acide nitrique à 48° B. et de 80 parties d'acide sulfurique fumant à 10 p. 100 d'anhydride, on introduit

10 parties de cyanure de butyltoluène, $C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \\ C^4H^9 \\ C.Az \end{cases}$, par exemple, préparé comme l'indique M. Effront (1). On chauffe pendant quelques heures au bain-marie. On verse ensuite la masse dans l'eau et on fait cristalliser dans l'alcool, ou dans un autre dissolvant approprié, le précipité formé.

La proportion d'acide nitrique employée peut varier entre d'assez grandes limites.

5e Série. — Dinitrobutyltolylazimide.

Lorsque, dans le trinitrobutyltoluène ou dans le trinitrobutylxylène, on remplace un groupe nitro par un groupe azimide, $Az \begin{cases} Az \\ \| \\ Az \end{cases}$, on ne change pas sensiblement l'odeur du produit.

Préparation. — Les muscs de cette série peuvent s'obtenir en remplaçant, dans la dinitrobutyltoluidine ou dans la dinitrobutylxylidine, le groupe AzH^2 par le groupe azimide.

Quant à la dinitrobutylxylidine, elle peut s'obtenir, non seulement par réduction partielle du trinitrobutylxylène, comme nous l'avons indiqué plus haut, mais encore par nitration de la butylxylidine obtenue par réduction du nitrobutylxylène cristallisé.

A cet effet, on dissout 10 parties de butylxylidine dans 100 parties d'acide sulfurique concentré et l'on y ajoute, à la température de 0°, 8 parties d'acide nitrique à 100 p. 100 dissous dans 50 parties d'acide sulfurique. Au bout de quelque temps, on verse la masse dans

(1) Effront, *D. Chem. Ges.*, XVII, 2337.

l'eau, on filtre et on fait cristalliser dans l'alcool.

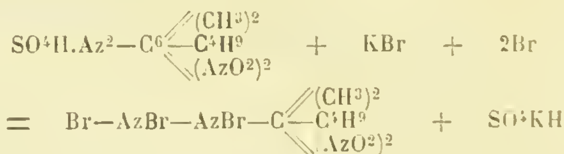
On obtient ainsi des aiguilles jaunes fusibles à 186°, identiques au produit qui prend naissance par réduction partielle du trinitrobutylxylène.

Passons à la préparation des dérivés azimidés et, à titre d'exemple, traitons le cas de la dinitrobutylxylylazimide. Nous indiquerons les deux procédés suivants :

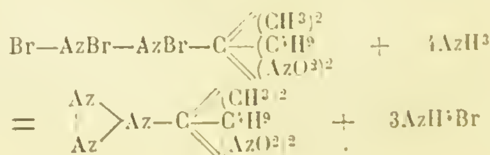
1. On dissout 100 grammes de dinitrobutylxylidine dans 2 kilogrammes d'acide sulfurique concentré à 66°B., on refroidit à 0°, on introduit environ 25-30 grammes de nitrite de sodium sec et finement pulvérisé, en ayant soin d'agiter constamment. On laisse ensuite reposer quelques heures pour que la diazotation puisse s'achever.

On verse le produit sur de la glace et on ajoute à la solution 225 grammes de brome dissous dans une solution aqueuse concentrée de 150 grammes de bromure de potassium.

L'équation suivante rend compte de la réaction :



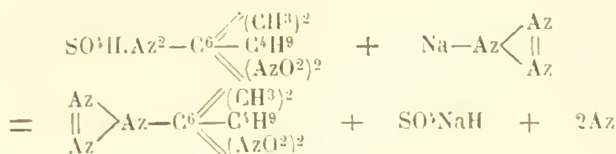
Le perbromure se sépare sous la forme d'un précipité volumineux qu'on filtre rapidement, lave et introduit encore humide, en agitant constamment, dans un grand excès d'ammoniaque aqueuse. Au bout d'une demi-heure environ la réaction est terminée :



On filtre et on fait cristalliser l'azimide dans l'alcool.

II. On peut aussi opérer de la façon suivante : On diazote, comme il vient d'être dit, la dinitrobutylxylidine et on verse sur de la glace le produit de la réaction. A la solution obtenue on ajoute 35-40 grammes d'azoture de sodium ou une quantité correspondante d'acide azothydrique en solution aqueuse.

La réaction s'effectue suivant l'équation :



Elle s'achève à froid. Au bout de quelque temps, on recueille sur un filtre l'azimide qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

La dinitrobutyltolylazimide s'obtient de la même façon.

Propriétés. — La dinitrobutyltolylazimide fond à 146° et possède l'odeur du musc.

La dinitrobutylxylylazimide se présente sous la forme de lamelles blanches fusibles à 89°. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans les dissolvants organiques et possède une forte odeur de musc.

Essai d'un musc.

La puissance odorante du musc artificiel est si considérable qu'on a reconnu la nécessité de mélanger ce corps avec une substance inodore.

On emploie généralement, à cet effet, l'acétanilide. Il est donc de tout intérêt de savoir séparer le musc d'avec ce composé et le doser.

Séparation du musc d'avec l'acétanilide. — Le trinitropseudobutyltoluène étant soluble et l'acétanilide très peu soluble dans l'éther de pétrole, on épuise le mélange une vingtaine de fois au moyen de ce dissolvant bouillant.

On obtient ainsi une solution renfermant notamment de l'éther de pétrole et un résidu riche en acétanilide.

Identification de l'acétanilide. — Le résidu de l'épuisement à l'éther de pétrole est séché, puis soumis pendant sept ou huit fois à la cristallisation dans l'eau chaude.

On obtient finalement de beaux cristaux fusibles à 111-113°.

Lorsqu'on chauffe ces cristaux avec une solution de potasse concentrée, on perçoit l'odeur de l'aniline. En ajoutant à la solution alcaline quelques gouttes de chloroforme, il se dégage une odeur désagréable et bien caractéristique de carbylamine.

Avec de l'acide chlorhydrique, du phénol, une solution de chlorure de chaux et de l'ammoniaque, on obtient la jolie réaction de l'indophénol.

En dissolvant dans l'acide acétique le composé à identifier et saturant de brome cette solution, on obtient, au bout d'un temps très court, des cristaux d'acéto-p-bromanilide, C^8H^8BrAzO, qui, après purification par cristallisation dans l'alcool, fondent à 165°,4 (Körner), à 167-168° (Hübner).

Identification et dosage du musc. — Pour identifier et doser le musc, on traite 5 grammes du produit à étudier par 10-15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et on chauffe au réfrigérant ascendant.

Le produit de la réaction est épuisé plusieurs fois au

moyen de l'éther, la solution éthérée est séchée, puis évaporée dans un vase taré. Le poids du résidu représente le poids de musc contenu dans 5 grammes du produit.

Pour identifier le musc, il suffit d'analyser le résidu de l'évaporation de l'éther ou, plus simplement, de prendre son point de fusion après cristallisation dans l'alcool.

CHAPITRE II

ALCOOLS ET ÉTHERS

La série des combinaisons à fonction alcoolique et celle des éthers composés comprend un assez grand nombre de parfums. Quelques-uns d'entre eux existent à l'état naturel dans les huiles essentielles, d'autres ont été préparés de toutes pièces.

Nous les étudierons dans l'ordre suivant :

1° Des *alcools de la série terpénique et leurs éthers*. — Parmi les alcools nous aurons à envisager : des alcools $C^{10}H^{18}O$ cycliques, le *bornéol*, l'*isobornéol* et le *terpinéol* ; des alcools $C^{10}H^{18}O$ acycliques, le *linalol* et le *géraniol* ; un alcool $C^{10}H^{20}O$ acyclique, le *citronellol* (*rhodinol*) ; enfin un alcool $C^{10}H^{20}O$ cyclique, le *menthol*.

2° Un *alcool de la série aromatique*, l'*alcool cinnamique* (à odeur de jacinthe).

3° Des *éthers d'alcools de la série grasse : essences de fruits*, *éther œnanthique*, *benzoates de méthyle et d'éthyle* (*essence de Niobé*), *cinnamate de méthyle et salicylate de méthyle*.

L'industrie, mettant à profit les découvertes des chimistes, s'est proposée d'extraire des essences naturelles certains de ces composés et de préparer les autres synthétiquement.

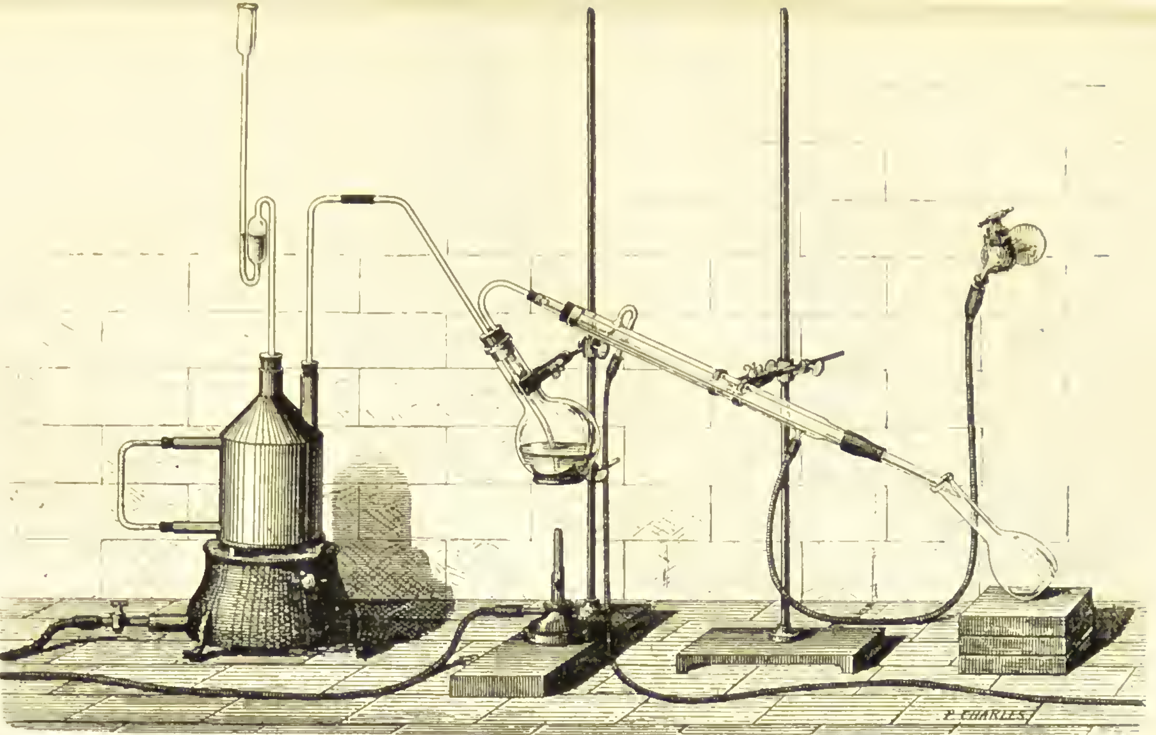


Fig. 5. — Appareil à entrainement par la vapeur.

Avant d'écrire l'histoire des *corps odorants* que nous venons d'énumérer, nous nous occuperons, à un point de vue tout à fait général, de leur identification, de leur extraction et de leur préparation.

Identification des éthers et des alcools.

Éthers. — D'une manière générale, pour identifier un éther, on procède de la façon suivante :

On le saponifie par ébullition avec la potasse alcoolique dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux et chauffé au bain-marie. Cette opération terminée, on ajoute de l'eau. L'acide se trouve, à l'état de sel de sodium, en solution dans le liquide aqueux ; l'alcool se sépare généralement sous la forme d'une huile qu'on peut, soit séparer par simple décantation ou par entraînement à la vapeur d'eau (fig. 5), soit extraire au moyen d'un dissolvant approprié.

On est alors conduit à caractériser séparément l'alcool et l'acide. Nous verrons plus loin la solution de la première partie de ce problème ; occupons-nous donc uniquement de la seconde, c'est-à-dire de l'identification de l'acide.

On sépare les dernières traces de parties huileuses par filtration sur filtre mouillé, on met ensuite l'acide organique en liberté par addition d'acide sulfurique. Si l'acide est volatil, et c'est le cas de ceux dont nous aurons à étudier les éthers, on l'entraîne par un courant de vapeur d'eau.

Lorsqu'on dispose d'une quantité de matière assez grande, on extrait l'acide au moyen de l'éther et on évapore le dissolvant. Au contraire, si l'on a peu de

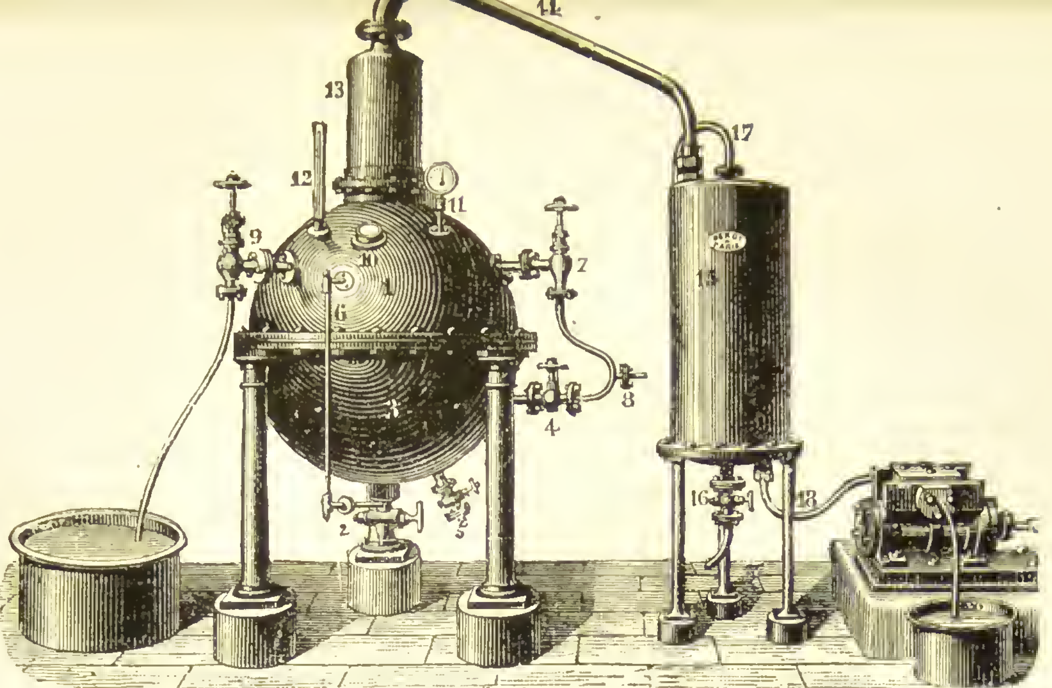


Fig. 6. — Appareil à distiller et à concentrer dans le vide avec pompe pneumatique.

1, Évaporateur ; 2, robinet de vidange de l'évaporateur ; 3, double fond ; 4, robinet d'entrée de vapeur ; 5, robinet de purge ; 6, tube de niveau ; 7, robinet d'arrivée de vapeur ; 8, tubulure d'arrivée de vapeur ; 9, robinet d'aspiration ; 10, lunette permettant de suivre la marche de l'opération ; 11, indicateur de vide 12, thermomètre ; 13, chapiteau ; 14, col de cygne ; 15, condensateur ; 16, arrivée d'eau froide ; 17, sortie d'eau ; 18, tuyau de la trompe ; 19, pompe pneumatique ; 20, sortie des condensations (Deroy).

produit, on neutralise par la soude l'eau contenant l'acide en dissolution, on concentre la liqueur et on transforme le sel de sodium en sel d'argent au moyen du nitrate d'argent. On fait cristalliser le sel ainsi obtenu et on y dose l'argent. Du poids d'argent trouvé on déduit la composition de l'acide.

Il est bien évident que la méthode que nous venons d'indiquer devra subir telles modifications qu'exigeront les propriétés des acides ou des alcools en présence desquels on se trouvera.

Alcools. — Il n'existe pas de méthode absolument générale d'identification des alcools terpéniques ou autres. Nous nous bornerons donc à signaler les dérivés caractéristiques des alcools les plus intéressants, ceux de la série terpénique : linalol, bornéol, terpinéol, menthol, géraniol, citronellol, que nous énumérons par ordre de points d'ébullition.

Après saponification des éthers on pourra extraire la portion alcoolique à étudier, soit par distillation fractionnée, soit en la combinant avec l'anhydride phtalique, ainsi qu'il sera dit plus loin.

Linalol. — S'il s'agit d'un corps bouillant vers 197-200°, donnant à l'analyse des nombres concordant avec la formule $C^{10}H^{18}O$, on essaiera de l'identifier avec le linalol dont l'odeur bien caractéristique peut être modifiée par la présence de traces de substances étrangères. On déterminera, pour cela, ses constantes physiques (Voy. *Linalol*), puis on l'oxydera en agitant, par petites portions, 50 grammes du produit à identifier avec 25 grammes d'acide chromique et 40 grammes d'acide sulfurique concentré dissous dans 1 litre d'eau. Il se forme une combinaison chromique amorphe, bru-

nâtre, qui se dissout en laissant déposer une huile, lorsqu'on chauffe la masse pendant quelques instants au bain-marie. On obtient 6-10 p. 100 de citral qu'on caractérise comme il sera indiqué plus loin (Voy. *Citral*). On peut compléter l'identification du linalol en le transformant en géraniol par chauffage à 140° avec l'anhydride acétique et l'acétate de sodium fondu, et saponifiant l'éther acétique formé. Le géraniol, portion du nouveau produit distillant vers 230° ou bien se combinant au chlorure de calcium, est sans action sur la lumière polarisée. Ce corps donne du citral par oxydation, avec un rendement de 30-40 p. 100.

Bornéol. — Le bornéol se trouve dans la fraction qui distille vers 205-210°. On l'extrait par refroidissement et on le purifie par cristallisation dans l'éther de pétrole. Il fond à 204°. A cause de sa propriété de se sublimer, on détermine son point de fusion en tube fermé. Si le point de fusion est, non pas de 204°, mais de 212°, c'est de l'*isobornéol* qu'il s'agit. Tous deux, bornéol et isobornéol, donnent du camphre par oxydation. Celui-ci se reconnaît au point de fusion, 118°, de son oxime. La camphoroxime dévie en sens inverse du camphre dont elle dérive le plan de polarisation de la lumière et s'obtient en chauffant au bain-marie le produit à étudier avec un léger excès de chlorhydrate d'hydroxylamine en solution alcoolique et une lessive alcaline.

Menthol. — Il bout à 212°, se présente sous la forme d'aiguilles blanches fusibles à 42° et répond à la formule $C^{10}H^{20}O$. Son odeur est caractéristique. Chauffé pendant quarante-huit heures à 170°, en tube scellé avec l'acide benzoïque, ou bien chauffé avec l'anhydride benzoïque,

il se transforme en benzoate de menthyle, composé bien cristallisé, fusible à 54°,5.

Terpinéol. — Le terpinéol se trouve dans les fractions distillant vers 215-220°. On l'identifie en le transformant en iodhydrate fusible à 77-79°, par agitation avec une solution aqueuse et concentrée d'acide iodhydrique. Traité par l'isocyanate de phényle, le terpinéol fournit la terpénylphényluréthane fusible à 112-113°. Son nitrosochlorure donne une combinaison pipéridique fusible à 159-160° ; on a cependant rencontré, dans l'essence de cardamome de Malabar et dans l'essence de livèche, du terpinéol actif donnant un nitrosochlorure dont le dérivé pipéridique fond 8 degrés plus bas que celui provenant du terpinéol inactif.

Géraniol et citronellol (rhodinol, réuniol). — Le géraniol et le citronellol possèdent des points d'ébullition très voisins ; aussi la séparation de ces deux corps par simple distillation fractionnée est-elle matériellement impossible. Indiquons le moyen de les reconnaître.

Le géraniol est optiquement inactif ; il se combine avec le chlorure de calcium pour donner un dérivé solide décomposable par l'eau : nous utiliserons cette propriété pour la purification du géraniol et sa séparation d'avec le citronellol. Au contraire, veut-on obtenir le citronellol exempt de géraniol, on opère comme il sera dit plus loin.

On base l'identification du géraniol sur la détermination de ses constantes physiques et sur les propriétés chimiques suivantes :

Formation d'une combinaison chlorocalcique solide d'où le géraniol peut être régénéré à l'état de pureté ;

Transformation en citral sous l'action oxydante de l'acide chromique (rendements : 30-40 p. 100 en opérant comme pour le linalol) ;

Conversion en géranyldiphényluréthane cristallisant en aiguilles incolores fusibles à 82°,2 (H. Erdmann, E. Erdmann et P. Huth), à 83-84° (Tiemann), et en géranylphtalate d'argent fusible à 133°.

Nous indiquerons le moyen de préparer tous ces composés lorsque nous étudierons le géraniol.

Le citronellol ne se combine pas au chlorure de calcium. Il se transforme en citronellal par oxydation. La citronellyldiphényluréthane est un liquide huileux. Le citronellylphtalate d'argent fond à 120-124° et peut être séparé du géranylphtalate d'argent, qui est moins soluble que lui dans l'alcool méthylique.

Nous nous sommes borné jusqu'ici à énumérer les opérations à faire pour l'identification des composés que nous étudierons dans ce chapitre. Plus loin, et à propos de chacun des alcools énumérés, nous insisterons sur la préparation des dérivés caractéristiques que nous venons de signaler.

Dosage des éthers et des alcools.

Éthers. — On dose généralement les éthers par saponification au moyen d'une quantité déterminée d'alcali.

Choisissons, comme exemple, le dosage de l'éther acétique d'un alcool terpénique.

On pèse 2-3 grammes du produit à analyser dans un ballon à col large et court et l'on ajoute un volume convenable et exactement mesuré de solution alcoolique

de potasse demi-normale (pour saponifier 1 gramme d'éther $C^{10}H^{17}OCO.CH^3$, il faut $10^{cc},2$ de potasse demi-normale).

On surmonte le ballon d'un tube vertical de 1 mètre de longueur, faisant fonction de réfrigérant à reflux. Il est très commode de faire usage de ballons numérotés et reliés au tube réfrigérant au moyen d'un rodage (fig. 7).

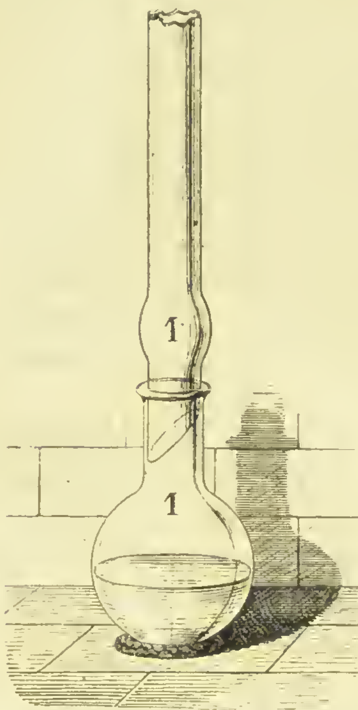


Fig. 7. — Ballons avec tube réfrigérant pour le dosage des éthers.

On chauffe au bain-marie. Dans le cas d'éthers acétiques d'alcools terpéniques, -, la saponification est complète au bout de dix minutes, mais pour plus de sûreté il est bon de prolonger l'opération pendant une demi-heure.

On laisse ensuite refroidir, on ajoute un peu d'eau, ainsi que quelques gouttes de solution alcoolique de phtaléine du phénol qui, grâce à l'alcali en excès, communique à la liqueur une coloration rouge. Il suffit alors de titrer cet excès d'alcali. Pour cela, on verse goutte à goutte, au moyen d'une burette graduée (fig. 8) en centimètres cubes et dixièmes de centimètre cube, une solution demi-normale d'acide sulfurique. Aussitôt

que la potasse en excès est neutralisée par l'acide sulfurique, la liqueur perd sa coloration rouge. La liqueur acide étant équivalente à la liqueur alcaline, le nombre de centimètres cubes de solution sulfurique versés est égal au nombre de centimètres cubes de solution demi-normale de potasse en excès. Par différence avec le volume de potasse alcoolique employé, on a le nombre n de centimètres cubes de liqueur de potasse utilisés. Soit p le poids de matière mis en jeu. Au moyen de ces données, calculons en $C^{10}H^{17}OCO.CH^3$ la proportion d'éther p. 100 de produit.

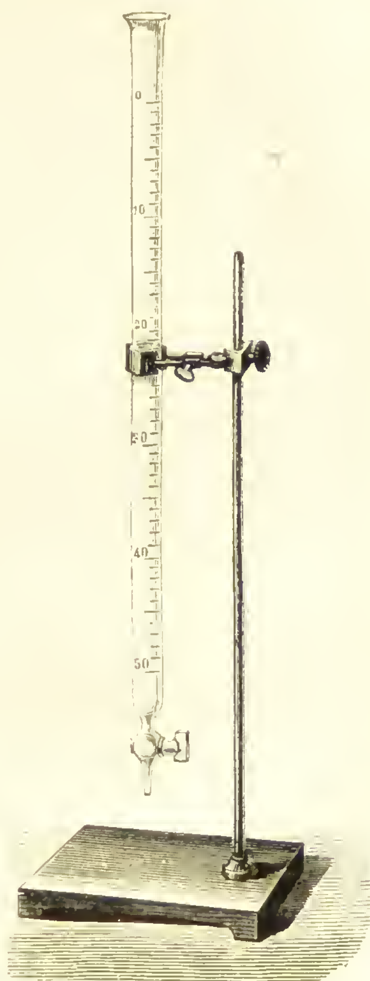
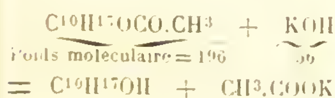


Fig. 8. — Burette à robinet.

L'équation :



$$\underbrace{C^{10}H^{17}OCO.CH^3}_{\text{Poids moléculaire} = 196} + \underbrace{KOH}_{56}$$
$$= C^{10}H^{17}OH + CH^3.COOK$$

montre que 56 grammes de potasse, c'est-à-dire 2000 centimètres cubes de liqueur de potasse demi-normale, saponifient 196 grammes d'éther ; il en résulte que n centimètres

cubes de solution alcaline sont capables de saponifier un poids d'éther égal à :

$$\frac{196 \times n}{2000}$$

Donc :

p parties de matière contiennent $\frac{196\ n}{2000}$ d'éther,

100 parties de matière contiendront $\frac{19{,}6\ n}{2\ p}$ d'éther.

On calcule quelquefois, non pas la proportion d'éther contenue dans 100 parties de produit, mais le *coefficient de saponification* de la substance, c'est-à-dire le nombre de milligrammes de KOH nécessaires pour en saponifier 1 gramme. La solution demi-normale de potasse renferme une demi-molécule de potasse par litre, c'est-à-dire 28 milligrammes par centimètre cube : on en déduit pour le coefficient de saponification :

$$S = \frac{n \times 28}{p}$$

Alcools. — Le problème du dosage des alcools libres est plus difficile à résoudre que celui du dosage des éthers composés. La méthode générale consiste à transformer tout d'abord les alcools en leurs éthers acétiques, puis à doser, comme il vient d'être dit, ceux-ci dans le nouveau produit. Malheureusement, l'acétylation ne s'opère pas toujours quantitativement. Le linalol, le terpinéol, par exemple, se déshydratent facilement en présence de l'anhydride acétique, de sorte que, finalement, on obtient un mélange de terpènes, d'alcool terpénique non altéré et d'éther acétique de cet alcool. La méthode de dosage est alors illusoire. Dans le cas du bornéol, du géraniol, du citronellol,

du menthol, la méthode donne d'excellents résultats. Décrivons les opérations à faire :

On chauffe pendant une heure et demie ou deux heures, à une douce ébullition, environ 10 centimètres cubes du produit à analyser avec un égal volume d'anhydride acétique et 1-2 grammes d'acétate de sodium fondu, dans un ballon identique à celui que nous avons décrit plus haut. Dans ces conditions, l'alcool libre se convertit en acétate.

On laisse refroidir, on ajoute de l'eau et on chauffe au bain-marie pendant environ un quart d'heure pour transformer en acide acétique l'anhydride acétique en excès. La couche huileuse qui surnage est alors décantée, lavée avec une solution étendue de carbonate de sodium, puis avec de l'eau distillée, jusqu'à réaction neutre, enfin séchée sur du sulfate de sodium anhydre et filtrée. Il suffit ensuite de doser l'éther dans le produit ainsi transformé.

Soit n le nombre de centimètres cubes de potasse alcoolique *normale* nécessaires pour la saponification, p le poids en grammes du produit acétylé employé, la proportion en centièmes de l'alcool contenu dans le *produit primitif* sera donnée par la formule :

$$\frac{n \times \frac{M}{10}}{p - n \times 0,042}$$

dans laquelle M désigne le poids moléculaire de l'alcool à doser.

Remarque. — Nous avons dit que cette méthode, appliquée au dosage du linalol ou du terpinéol, donne des résultats inexacts. Cependant on peut en faire une utile application, si l'on veut se contenter de

résultats approximatifs. Il faut, pour cela, procéder par comparaison en effectuant, d'une part, sur un produit renfermant une proportion connue de l'alcool à doser, d'autre part, sur le produit à analyser, toute la série d'opérations dans des conditions rigoureusement identiques.

Extraction des alcools terpéniques.

Dans la plupart des cas, on peut se contenter d'extraire les alcools terpéniques par simple distillation fractionnée. Si l'alcool est solide, comme le menthol, on peut refroidir convenablement le produit brut ou préalablement fractionné, de façon à provoquer la cristallisation du composé à extraire.

Mais il arrive que l'acool, bien que solide, ne peut être isolé à l'aide de cette méthode par suite de la présence, dans la matière première, d'une autre substance solide ayant un point d'ébullition voisin de celui de l'alcool à isoler. Tel est le cas des mélanges de camphre et de bornéol qu'on rencontre assez souvent dans les essences. M. Berthelot (1) a proposé, dans ce cas, de transformer l'alcool en un éther ayant un point d'ébullition suffisamment différent de celui des autres constituants pour permettre la séparation par distillation fractionnée. M. Monnet a fait breveter l'application de cette méthode à l'extraction d'un mélange alcoolique, contenu dans les essences de pelargonium, le *rhodinol*, qu'il a livré au commerce comme succédané de l'essence de rose.

(1) Berthelot, *Ann. Chim. Phys.* (3), LVI, 82.

Nous reviendrons, à propos de l'étude du bornéol, sur les divers artifices que l'on peut employer pour séparer cet alcool d'avec le camphre. Ajoutons cependant que cette séparation peut encore s'opérer, en particulier, en utilisant la propriété que possède la camphoroxime, comme d'ailleurs les cétoximes en général, de se laisser difficilement entraîner par la vapeur d'eau. Il nous paraît intéressant de faire dès à présent cette remarque, car on peut être amené à préparer les alcools par hydrogénation de certaines cétones et à séparer ensuite le produit formé d'avec la cétone en excès.

Le géraniol peut, en particulier, être isolé à l'état de pureté, grâce à la propriété qu'il possède de donner une combinaison solide avec le chlorure de calcium. Nous verrons, à propos de l'étude du géraniol, la façon de conduire cette opération.

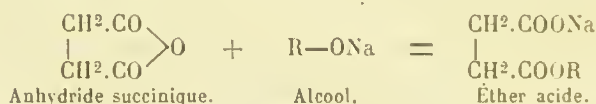
En 1889, à l'occasion de ses recherches sur le camphre de romarin, M. Haller (1) a imaginé une méthode d'extraction des alcools, qui se recommande et par son élégance et par sa généralité. Cette méthode consiste à combiner les alcools avec des acides bibasiques de façon à obtenir des éthers acides, solubles dans l'eau alcaline, et, par conséquent, facilement séparables d'avec les substances non alcooliques.

M. Haller employa l'anhydride succinique. Plus tard, M. Hesse fit usage de l'anhydride camphorique pour extraire, de l'essence de géranium de la Réunion, un mélange alcoolique auquel il donna le nom de *réuniol*.

Plus récemment, divers modes opératoires ont été

(1) Haller, *C. R.*, CVIII, 1308.

proposés qui ne sont que des modifications de la méthode de M. Haller. Presque simultanément, MM. Tiemann et Krüger (1) d'une part, M. Haller (2) d'autre part, ont préconisé l'emploi de l'anhydride phtalique ou de l'anhydride succinique pour l'extraction des alcools terpéniques. L'anhydride camphorique se trouve en effet dans le commerce à un prix plus élevé que les deux précédents, en outre il donne des éthers plus difficilement saponifiables. MM. Tiemann et Krüger, pour éviter les températures élevées auxquelles certains alcools terpéniques sont partiellement décomposés, font réagir les anhydrides bibasiques, non pas directement sur l'alcool à extraire, mais bien sur son dérivé sodé. Dans ces conditions, la réaction s'opère à froid, d'après l'équation :



L'éther acide, une fois formé, est dissous dans une solution alcaline qu'on lave au moyen de l'éther, puis on remet en liberté l'éther succinique ou phtalique acide par addition d'acide sulfurique dilué, on l'extrait au moyen de l'éther, enfin on le saponifie par la potasse alcoolique.

M. Haller examine deux cas : 1° celui des *alcools stables* ; il chauffe alors directement le produit, tel quel ou en solution dans un carbure, avec la quantité théorique d'anhydride phtalique ; 2° celui des *alcools qui se déshydratent* facilement (linalol, terpinéol) : il traite

(1) Tiemann et Krüger, *D. Chem. Ges.*, XXIX, 901.
(2) Haller, *C. R.*, CXXII, 865.

alors à froid par l'anhydride d'acide bibasique le dérivé sodé de l'alcool, dérivé obtenu en additionnant le produit de la quantité théorique de sodium en fils.

Il est bien évident que si le produit sur lequel on opère renferme des aldéhydes ou des cétones, on devra préalablement les éliminer dans le cas du traitement par le sodium, à moins que l'on ne préfère les transformer par hydrogénation en alcools et extraire ceux-ci en même temps que ceux qui préexistaient.

M. Tiemann (1) décrit, en particulier, la manière de conduire l'opération lorsqu'il s'agit du linalol.

De leur côté, MM. Erdmann et Huth (2) ont insisté sur l'extraction du géraniol et du citronellol.

Nous nous bornerons, pour le moment, à ces généralités, nous réservant d'indiquer plus loin, à propos des divers alcools terpéniques que nous étudierons, les modes opératoires applicables à l'extraction de chacun d'eux.

Préparation des alcools terpéniques.

Les alcools terpéniques peuvent être obtenus :

1° Par hydratation des terpènes ;

2° Par hydrogénation d'aldéhydes ou de cétones.

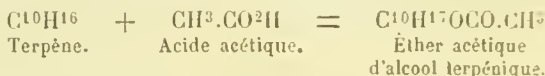
1° Hydratation des terpènes. — Certains hydrocarbures, et en particulier les terpènes, possèdent la propriété de fixer les éléments de l'eau sur deux carbones réunis par une double liaison, un atome d'hydrogène se fixant sur l'un des deux carbones et le groupement oxhydrile sur l'autre. Un terpène qui renferme,

(1) Tiemann, *D. Chem. Ges.*, XXXI, 808.

(2) Erdmann et Huth, *Journ. prakt. Chem.* (2), LVI, 1.

dans sa molécule, la chaîne $-\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}=$, ou mieux encore $-\underset{\underset{CH^2}{\|}}{C}-$, paraît posséder une aptitude spéciale pour l'hydratation, le groupement OH venant se fixer sur le carbone le moins hydrogéné, celui auquel est rattaché le groupe $-CH^3$ ou $=CH^2$.

MM. Bouchardat et Lafont réalisent l'hydratation des terpènes en les traitant par les acides formique ou acétique. Les conditions expérimentales varient selon les terpènes. La réaction s'opère généralement à froid et l'on obtient l'éther formique ou acétique de l'alcool terpénique par suite de la fixation d'une molécule d'acide sur une molécule de terpène, ainsi que l'indique l'équation :



$$\underset{\text{Terpène.}}{C^{10}H^{16}} + \underset{\text{Acide acétique.}}{CH^3.CO^2H} = \underset{\text{Éther acétique d'alcool terpénique.}}{C^{10}H^{17}OCO.CH^3}$$

Il suffit alors de saponifier l'éther d'alcool terpénique par la potasse alcoolique.

M. Bertram a hydraté le camphène, comme nous le verrons plus loin, par l'action de l'acide acétique en présence d'un peu d'acide sulfurique. Cette méthode donne d'excellents résultats.

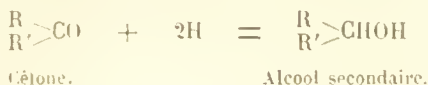
2° Hydrogénation d'aldéhydes ou de cétones. — On peut obtenir des alcools primaires par hydrogénation des aldéhydes correspondantes et des alcools secondaires par hydrogénation de cétones. Ainsi, par hydrogénation ménagée au moyen du sodium et de l'alcool, le citral, $C^{10}H^{16}O$, se transforme en l'alcool correspondant, le géraniol, $C^{10}H^{18}O$; le citronellal,

$C^{10}H^{18}O$, en citronellol, $C^{10}H^{20}O$; de la même façon, on peut passer de cétones $C^{10}H^{16}O$, telles que le camphre, aux alcools correspondants $C^{10}H^{18}O$, tels que le bornéol, ou bien de cétones $C^{10}H^{18}O$, comme la menthone, aux alcools $C^{10}H^{20}O$, comme le menthol.

Les équations qui expriment ces transformations sont les suivantes :



$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{R-CHO} + 2H = \underset{\text{Alcool primaire.}}{R-CHOH}$$



$$\underset{\text{Cétone.}}{{}^{R}_{R'}{>}CO} + 2H = \underset{\text{Alcool secondaire.}}{{}^{R}_{R'}{>}CHOH}$$

Nous aurons l'occasion, dans la suite, de nous étendre davantage sur ces réactions.

BORNÉOL ET ISOBORNÉOL, $C^{10}H^{18}O$

État naturel. — Le bornéol, encore appelé camphol, camphre de Bornéo, camphre de Baros, camphre de Malais, camphre de Ping-peen, a été découvert par Pelouze (1) dans le bois de *Dryobalanops camphora* Gaertner. Plus tard Gerhardt (2) le caractérisa dans l'essence de valériane. Depuis il a été signalé dans les essences d'aspic (3), d'aiguilles de conifères (4), de *Blumea balsamifera*, de lavande d'Espagne (5), de marjolaine (6), de romarin (7), de tanaisie. Il accom-

(1) Pelouze, *C. R.*, XI, 365.
(2) Gerhardt, *Ann. Chim. Phys.* (3), VII, 286.
(3) Bruylants, *Bull. Acad. roy. de méd. de Belgique* ; Bouchardat et Voiry, *C. R.*, CVI, 551.
(4) Bertram et Walbaum, *Arch. der Pharm.*, CXXXII, 294.
(5) Charabot, *Bull. Soc. chim.* (3), XVII, 378.
(6) Bruylants, *Bull. Acad. roy. de méd. de Belgique* (3), XIII.
(7) Bruylants, *Jahresb.*, 1879, 944 ; Haller, *C. R.*, CVIII, 410, 1308 ; CX, 580.

pagne le camphre dans le bois de *Laurus camphora* et se trouve à l'état d'éther dans l'ambre jaune (Berthelot). M. Jeanjean en a extrait de l'alcool de garance et M. Spica (1) de la racine d'*Aristolochia serpentaria*.

Extraction. — Le bornéol naturel revient à un prix plus élevé que le bornéol obtenu par hydrogénation du camphre. Il se trouve entre les fibres du *Dryobalanops aromatica* Gaertner, arbre de 100-150 pieds de hauteur qui n'en renferme qu'une proportion assez faible. Il est nécessaire, pour l'extraire, d'abattre l'arbre ; aussi le *Dryobalanops aromatica* devient-il de plus en plus rare. Nous n'insisterons donc que sur sa préparation artificielle.

Préparation. — On peut préparer le bornéol :

1° Par hydrogénation du camphre.

2° Par hydratation du camphène.

1° PAR HYDROGÉNATION DU CAMPHRE. — M. Berthelot transforma le camphre en bornéol au moyen de la potasse alcoolique à 180° environ.

M. Baubigny (2) réalisa la même transformation de la façon suivante : le camphre, en solution dans le toluène, traité à chaud par le sodium se transforme en camphre sodé et bornéol sodé, d'après l'équation :



$$2C^{10}H^{16}O + 2Na = C^{10}H^{15}NaO + C^{10}H^{17}NaO$$

Sous l'action du gaz carbonique, ces deux composés sodés donnent respectivement du camphocarbonate de sodium et du bornéolcarbonate de sodium, ce dernier instable et fournissant du bornéol lorsqu'on reprend

(1) SPICA, *Gazz. chim. ital.*, XVII, 314.
(2) BAUBIGNY, *Ann. Chim. Phys.*, XIX, 221.

le mélange par l'eau et qu'on sature ensuite avec l'acide acétique.

M. Haller (1) obtient le même résultat en chauffant en tube scellé à 200-210°, pendant vingt-quatre heures, le camphre avec de l'éthylate de sodium.

Mais la meilleure méthode de transformation consiste à hydrogéner le camphre par le sodium en présence de l'alcool [Jackson et Mencke (2), Immendorf (3), Wallach, Haller]. Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, on dissout 50 grammes de camphre dans 500 centimètres cubes d'alcool à 96° et on ajoute, par petites portions, 60 grammes de sodium en fils. Si, au cours de l'opération, la température s'élevait trop, on ajouterait 50 grammes d'eau, on agiterait le mélange et on continuerait ensuite l'introduction du sodium. Lorsque l'hydrogénation est terminée, on précipite par l'eau, on lave le précipité qui consiste en bornéol et on le fait cristalliser dans l'éther de pétrole.

M. Beckmann (4) traite le camphre par le sodium, en présence de l'éther, en ayant soin d'ajouter une petite quantité d'eau. MM. Bertram et Walbaum ont montré que le produit ainsi obtenu contient environ 20 p. 100 d'un isomère du bornéol, l'isobornéol.

2° Par hydratation du camphène. — Le camphène est un terpène, $C^{10}H^{16}$, que l'on rencontre dans un certain nombre d'huiles essentielles et qu'on peut obtenir par déshydratation du bornéol.

Inversement, le camphène fournit du bornéol par

(1) Haller, *C. R.*, CXII, 1492.
(2) Jackson et Mencke, *D. Chem. Ges.*, XV, 16, 2730.
(3) Immendorf, *Ibid*, XVII, 1036.
(4) Beckmann, *D. Chem. Ges.*, XXI, 321; *Ref.*, XXII, 912.

hydratation. Avant de décrire les différentes méthodes qui permettent de réaliser cette transformation, indiquons les principales sources de camphène. Le camphène destiné à la transformation en acétate d'isobornyle peut être obtenu par isomérisation du pinène : il suffit, pour cela, de soumettre à l'agitation un mélange d'essence de térébenthine avec un centième en volume d'acide sulfurique concentré. Mais, dans l'industrie des parfums artificiels, on a fréquemment entre les mains des sous-produits renfermant du camphène : on peut, par exemple, retirer le camphène des résidus de l'essence de citronelle ayant servi à l'extraction du géraniol ou bien encore de l'huile de camphre. Ces produits secondaires fournissent incomparablement plus de camphène que les débouchés de l'isobornéol ne permettent d'en employer.

L'hydratation du camphène s'effectue avantageusement de la façon suivante : on mélange 100 parties de camphène, 250 parties d'acide acétique cristallisable et 10 parties d'acide sulfurique à 50 p. 100. On chauffe pendant quelques heures au bain-marie, à 50-60°, en ayant soin d'agiter fréquemment. La proportion d'acide employée n'étant pas suffisante pour dissoudre la totalité du camphène, une couche de produit surnage qui diminue progressivement et la dissolution est complète au bout de deux ou trois heures.

On ajoute alors un excès d'eau qui précipite l'acétate d'isobornyle sous la forme d'une huile qu'on sépare et qu'on saponifie au bain-marie par la potasse alcoolique.

On obtient ainsi des rendements presque théoriques. M. Beckmann envisage l'isobornéol fourni par

cette méthode comme un mélange d'isobornéol droit et d'isobornéol gauche.

Purification. — Pour purifier le bornéol et, en particulier, pour le séparer d'avec le camphre qui l'accompagne généralement dans les produits naturels, on peut employer l'une des méthodes suivantes :

1° La fraction contenant le bornéol est traitée par le chlorure de benzoyle ; on obtient ainsi du benzoate de bornyle qu'il est alors possible d'isoler par distillation fractionnée.

On peut aussi chauffer le produit avec de l'anhydride succinique de façon à transformer le bornéol en succinate de bornyle et faire passer un courant de vapeur d'eau. Le succinate de bornyle, très peu volatil, reste comme résidu.

2° S'il s'agit de séparer le bornéol d'avec le camphre, on peut chauffer le mélange à l'ébullition avec une solution alcoolique alcaline de chlorhydrate d'hydroxylamine. Dans ces conditions le camphre se transforme en camphoroxime. On évapore l'alcool et on fait passer un courant de vapeur d'eau. L'oxime, très peu volatile, n'est pas entraînée.

3° M. Haller (1) préconise la méthode suivante :

On triture 200 grammes du mélange de camphre et de bornéol avec environ 120 grammes d'acide succinique pulvérisé et on chauffe le mélange pendant quarante-huit heures dans un matras résistant à une température de 140° environ. Lorsqu'on retire le matras du bain d'huile, son contenu se compose de deux couches : l'une, solide et cristallisée, constituée par de

(1) Haller, *C. R.*, CVIII, 1308.

l'acide succinique ; l'autre, liquide et jaunâtre, surnage et renferme la combinaison de l'acide succinique avec le bornéol, ainsi que le camphre. Par refroidissement, on obtient une masse compacte.

Tout le produit est alors traité par l'éther qui dissout le camphre et le succinate acide de bornyle, tandis que l'acide succinique reste insoluble. La liqueur éthérée, agitée à plusieurs reprises avec une solution de carbonate de sodium, abandonne le succinate acide de bornyle, tandis que le camphre reste dissous. La solution alcaline, après lavage à l'éther pour enlever les traces de camphre entraînées, est acidulée, puis agitée de nouveau avec de l'éther. On évapore le dissolvant et on obtient une masse onctueuse présentant tous les caractères du succinate acide de bornyle.

Au lieu d'isoler ce succinate, il vaut mieux faire bouillir directement les liqueurs alcalines avec de la soude caustique et séparer le bornéol qui se forme dans la saponification. Ce bornéol est ensuite purifié, soit par sublimation, soit par cristallisation dans l'éther de pétrole.

Propriétés physiques. — Tous les bornéols naturels ne diffèrent entre eux que par leur action sur la lumière polarisée : ils appartiennent à une même forme isomérique. Leur pouvoir rotatoire, lorsqu'ils sont suffisamment purs, est :

$$[\alpha]_D = \pm 37^\circ.$$

On rencontre quelquefois le bornéol à l'état de mélange de bornéols droit et gauche en proportions inégales.

Le bornéol se présente sous la forme d'une masse

cristalline friable lorsqu'on l'a purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole. Son odeur rappelle à la fois celle du camphre et celle du poivre, sa saveur est brûlante.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'éther de pétrole, l'acide acétique et la plupart des dissolvants usuels.

Sa densité est voisine de l'unité (1,02, ngai; 1,011, dryobalanops). Il bout à 212° (Pelouze), à 209°,7 (Kuchara), est volatil à la température ordinaire, se sublime facilement au-dessus de 100° et fond, en tube fermé, vers 204°. Enfin, il cristallise dans le système cubique.

Les bornéols artificiels, isobornéols, présentent quelque différence avec les bornéols naturels. Leur pouvoir rotatoire paraît approcher de 37°, mais on n'a pu encore en isoler aucun possédant une activité optique aussi grande. Ils fondent, en tube fermé, à 212°.

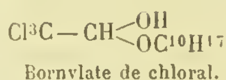
En particulier, l'isobornéol obtenu par MM. Bertram et Walbaum est soluble dans 2,5-3 volumes de benzène à 0°, dans 1,5-2 volumes à 20°, dans 4-4,5 volumes d'éther de pétrole à 0°, dans 2,5 volumes à 20°. Cette solubilité est moins grande que celle du bornéol.

Propriétés chimiques. — *Oxydation.* — Par oxydation, les bornéols droit et gauche donnent des *camphres*, $C^{10}H^{16}O$, ayant le même signe optique qu'eux. Les isobornéols donnent, au contraire, des camphres déviant en sens inverse du produit primitif. Cette propriété est mise à profit pour l'identification du bornéol, opération qui nous ramène, par conséquent, à l'identification du camphre. Le camphre fond à 177-178°. On le reconnaît à ce que, chauffé au bain-marie pendant six heures avec de l'oxyde de zinc et du chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de l'alcool, il se transforme en

4.

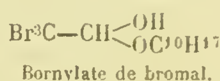
camphoroxime. Celle-ci, après cristallisation dans l'éther de pétrole, puis dans l'alcool, fond à 118-120°. La camphoroxime dévie le plan de polarisation de la lumière en sens inverse du camphre dont elle dérive.

Bornylates de chloral et de bromal. — M. Haller, en mélangeant le bornéol et le chloral ou le bromal anhydre, molécule à molécule, a obtenu des *bornylates* cristallisés :



$$Cl^3C-CH<^{OH}_{OC^{10}H^{17}}$$

Bornylate de chloral.



$$Br^3C-CH<^{OH}_{OC^{10}H^{17}}$$

Bornylate de bromal.

Le bornylate de chloral fond à 55-56°, le bornylate de bromal à 98-99°.

La combinaison du chloral avec l'isobornéol obtenu par la méthode de MM. Bertram et Walbaum est liquide ; la combinaison avec le bromal fond à 72°.

Phényluréthane. — Sous l'influence de l'isocyanate de phényle, le bornéol donne une phényluréthane fusible à 138-139°, l'isobornéol un dérivé correspondant ayant le même point de fusion.

Nous décrirons à part les éthers du bornéol à cause de leur importance particulière, et nous n'insisterons pas sur les autres propriétés de cet alcool (1).

Applications. — Les applications du bornéol sont peu nombreuses. Ce corps pourrait cependant rendre des services à la thérapeutique et à la parfumerie commune. On l'emploie pour embaumer les cadavres des princes de Batta.

(1) Pour plus de détails, consulter *les Huiles essentielles et leurs principaux constituants*, par MM. Charabot, Dupont et Pillet (Baudry et Cie, éditeurs).

ÉTHERS DU BORNÉOL

Les *éthers méthyléniques* du bornéol et de l'isobornéol fondent tous deux à 167°.

Acétate de bornyle.

ESSENCE ARTIFICIELLE DE PIN

L'acétate de bornyle est le plus intéressant de tous les éthers du bornéol : il possède en effet l'odeur caractéristique des essences d'aiguilles de conifères et peut, par conséquent, être employé comme succédané de ces essences. Préparé à partir du bornéol, il fond à 29° et bout à 106-107° sous 15 millimètres de pression. Mais on l'obtient industriellement comme il a été dit plus haut : sa préparation constitue la première phase de celle de l'isobornéol (méthode de MM. Bertram et Walbaum).

TERPINÉOL, $C^{10}H^{18}O$

Lilas, Lilacine, Muguet, Syringa, etc.

État naturel. — Le terpinéol existe à l'état naturel dans un certain nombre d'huiles essentielles, mais celui qu'on livre au commerce est toujours préparé artificiellement, par déshydratation de la terpine. M. Voiry (1) a trouvé du terpinéol inactif dans l'essence de cajeput. M. Bertrand (2) a signalé le terpinéol gauche (pouvoir rotatoire spécifique — 2°10′) dans l'essence de *Melaleuca viridiflora*. Le même composé est contenu dans l'essence d'*Erigeron canadense*

(1) Voiry, *Bull. Soc. chim.* (2), L, 108.
(2) Bertrand, *Bull. Soc. chim.* (3), IX, 432.

(Kremers) (1), dans l'essence de cardamome de Ceylan (Weber) (2), dans les essences de cardamome de Malabar et dans celle de livèche sous la forme dextrogyre (Lab. Schimmel) (3), dans l'essence de marjolaine également à l'état de terpinéol droit (Biltz) (4).

Il a été signalé, en outre, dans l'essence de Kesso (Bertram et Gildemeister) et dans l'essence de Kuromoji (Kwasnick).

Préparation. — Le terpinéol s'obtient par hydratation de terpènes : soit du pinène (térébenthène), soit du limonène ou du dipentène.

Il prend aussi naissance par isomérisation du linalol, $C^{10}H^{18}O$.

Dans l'industrie, on le prépare par déshydratation partielle de la terpine, $C^{10}H^{20}O^2$, obtenue elle-même par fixation de 2 molécules d'eau sur une molécule de pinène (térébenthène). Nous décrirons donc préalablement le mode de préparation de la terpine, nous indiquerons ensuite la méthode de transformation de la terpine en terpinéol.

Préparation de la terpine. — Pour préparer la terpine, on hydrate le pinène. Pour cela, Deville préconisait la méthode suivante : On abandonne à lui-même un mélange de :

Essence de térébenthine	4 litres.
Alcool à 80°	3 —
Acide nitrique ordinaire	1 litre.

Au bout d'un mois ou six semaines, il s'est formé un dépôt de 250 grammes de cristaux ; au bout d'un temps

(1) Kremers, *Pharm. Rundschau*, XIII, 137.
(2) Weber, *Ann. Chem.*, CCXXXVIII, 98.
(3) Schimmel, *Bulletin semestriel*, oct. 1897, 14.
(4) Biltz, *Inaug. Dissert.*, Greisswald, 1898.

plus long, il s'en dépose plus de 1 kilogramme.

M. Tilden (1) place dans un ballon :

Essence de térébenthine	2,5 volumes.
Alcool méthylique....................	1 volume
Acide nitrique (densité : 1,4)	1 —

Au bout de deux jours de contact, il verse le mélange dans une capsule de verre où il l'abandonne à lui-même en renouvelant tous les deux jours l'alcool évaporé.

Les cristaux colorés qu'on retire du mélange sont égouttés, essorés et soumis à la cristallisation dans l'eau bouillante. Si l'on veut éviter toute transformation de terpine en terpinéol, on doit avoir soin de neutraliser l'acide qu'il contient encore. Dans ces conditions il se forme des cristaux d'hydrate de terpine, $C^{10}H^{20}O^2,H^2O$, qui perdent une molécule d'eau en régénérant la terpine lorsqu'on les chauffe au-dessus de leur point de fusion, ou bien lorsqu'on les abandonne dans une enceinte desséchée au moyen de l'acide sulfurique. Inversement, la terpine s'hydrate encore avec la plus grande facilité au contact de l'eau.

La purification que nous venons d'indiquer est inutile lorsqu'on a en vue la préparation du terpinéol.

D'après Deville et M. Berthelot, l'alcool n'intervient que comme dissolvant dans la préparation de la terpine et peut, à ce titre, être remplacé par l'éther, l'acétone, la benzène, etc. L'acide nitrique agit comme isomérisant (2) et hydratant et se retrouve tel quel à la fin de l'opération.

(1) Tilden, *Ann. Chim. Phys.* (2), XXXI, 442; XLI, 434.

(2) Nous verrons en effet que dans la terpine et dans le terpinéol, on ne rencontre plus le noyau du pinène, mais bien celui du limonène.

Transformation de la terpine en terpinéol. — La transformation de la terpine en terpinéol s'effectue par le procédé de List, qui consiste à traiter la terpine en solution dans l'eau bouillante par un acide dilué.

La solution se trouble et acquiert une odeur agréable. On entraîne le produit formé par un courant de vapeur d'eau. La substance qu'on livre au commerce sous le nom de terpinéol est liquide, elle est en majeure partie constituée par le terpinéol fusible à 35° et renferme en outre une portion terpénique.

Autres modes d'obtention du terpinéol. — M. Lafont (1) a transformé en terpinéol le pinène gauche, le pinène droit et le limonène.

Le pinène gauche, $[\alpha]_D = -39°30'$, traité à froid par l'acide formique cristallisable, a fourni notamment l'acétate de terpényle gauche qui, par saponification, a donné du terpinéol gauche déviant de — 80°. Par traitement au moyen de l'acide acétique cristallisable, à froid, le pinène gauche a conduit au terpinéol gauche, $[\alpha]_D = -89°2'$; à 100° on a obtenu également du terpinéol gauche, $[\alpha]^D = -86°38'$.

Avec le pinène droit, $[\alpha]_D = +14°4'$, et l'acide formique, à froid, on arrive au terpinéol droit, $[\alpha]_D = +19°5'$. Le pinène droit, $[\alpha]_D = +16°49'$, a été également transformé en terpinéol droit, $[\alpha]_D = +25°16'$, par l'action de l'acide acétique cristallisable, à la température de 100°.

A 100°, l'acide acétique cristallisable transforme partiellement le limonène droit en éther acétique du terpinéol droit. Cet éther acétique fournit du terpinéol ayant comme pouvoir rotatoire + 85°42'.

(1) Lafont, *Ann. Chim. Phys.* (6), XV, 152.

M. J. Godlewsky (1) a hydraté le pinène gauche par une méthode due à M. Flawitzky, consistant à employer l'acide sulfurique et l'alcool. Il a obtenu ainsi un terpinéol cristallisé fusible à 34°, de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -95°28'$.

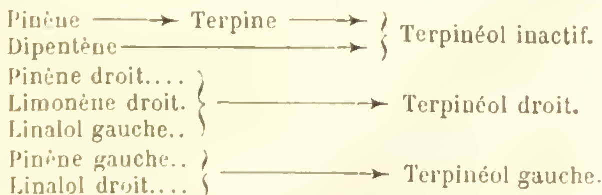
M. Stephan (2) a montré que, sous l'influence de l'anhydride acétique, de l'acide acétique ou de l'acide formique, le linalol gauche se transforme partiellement en terpinéol droit et inversement.

Propriétés physiques. — Le terpinéol pur, dont nous venons d'indiquer la préparation, est un corps solide fondant à 35° et bouillant à 218°. Le produit commercial est liquide à cause de la présence de terpènes.

Il est doué d'une odeur très agréable rappelant celle du muguet.

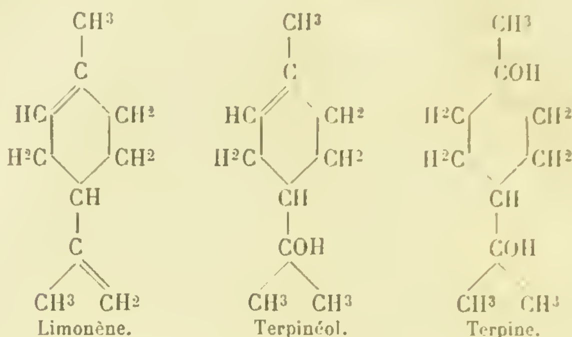
Sa densité est de 0,9357 à 20°, son indice de réfraction $n_D = 1,48084$.

Le terpinéol est actif lorsqu'on le fait dériver directement d'un terpène actif (pinène ou limonène), ou du linalol droit ou gauche; il est évidemment inactif lorsqu'il provient du dipentène, qui est la forme racémique du limonène, ou bien lorsqu'on le prépare en passant par l'intermédiaire de la terpine, combinaison inactive. Ces faits se trouvent résumés dans le tableau suivant :



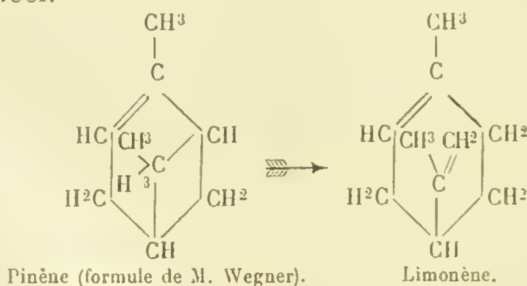
(1) M. J. Godlewsky, *Chem. Zeit.*, XXII, 827, et XXIII, 250.
(2) Stephan, *Journ. prakt. Chem.* (2), LVIII, 109.

Propriétés chimiques. — La terpine et le terpinéol renferment, non pas le noyau du pinène, mais bien celui du limonène. Leur formation aux dépens du limonène s'explique facilement :



Limonène. Terpinéol. Terpine.

Quant à la transformation du pinène en terpinéol actif, ou bien en terpine et ensuite en terpinéol inactif, elle se conçoit aisément en supposant que le pinène s'isomérise préalablement pour donner du limonène. Ce terpène, d'ailleurs, a été signalé parmi les produits qui se forment lors du passage direct du pinène au terpinéol.



Pinène (formule de M. Wegner). Limonène.

La démonstration de ces formules ne saurait trouver place ici ; nous nous contenterons donc de les indiquer et de renvoyer, pour leur justification, à l'ouvrage déjà cité.

Nous passerons sur la plupart des propriétés chimiques du terpinéol pour nous occuper uniquement des dérivés caractéristiques et des principales propriétés chimiques de ce corps.

En traitant le terpinéol par la quantité théorique d'isocyanate de phényle, MM. Wallach et Kerkhoff (1) ont obtenu la *phényluréthane*, $CO\left\langle\begin{array}{l}AzH.C^{6}H^{5}\\ OC^{10}H^{17}\end{array}\right.$, qui, après cristallisation dans l'éther, fond à 112-113°.

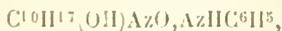
Le *nitrosochlorure*, $C^{10}H^{17}OH,AzOCl$, prend naissance lorsqu'on traite, en refroidissant énergiquement, 15 grammes de terpinéol et 11 grammes de nitrite d'éthyle dissous dans 15 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable, par un mélange de 6 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 6 centimètres cubes d'acide acétique (Wallach) (2).

Par l'intermédiaire de cette combinaison, on peut passer du terpinéol à la carvone, $C^{10}H^{14}O$.

Sous l'action des amines, le nitrosochlorure de terpinéol se transforme en nitrolamine à la manière ordinaire. La combinaison *nitrolpipéridique*,


$$C^{10}H^{17}(OH)AzOAzC^{5}H^{10},$$

cristallise dans l'éther en prismes fusibles à 159-160°. Celle que fournit le terpinéol droit des essences de livèche et de cardamome de Malabar fond 8 degrés plus bas, c'est-à-dire à 151-152°. La *nitrolaniline*,


$$C^{10}H^{17}(OH)AzO,AzHC^{6}H^{5},$$

cristallise dans l'alcool en prismes incolores fusibles à 155-156°.

(1) WALLACH et KERKHOFF, *Ann. Chem.*, CCLXXV, 103.
(2) WALLACH, *Ann. Chem.*, CCLXXVII, 121.

Le terpinéol ne peut pas être dosé rigoureusement par acétylation et saponification. L'acétylation n'est en effet que partielle, ainsi que l'ont montré les chimistes du laboratoire Schimmel (1).

Durée de l'action de l'anhydride acétique.	Proportion d'éther acétique formé.
10 minutes	51,2 p. 100
30 —	75,5 —
45 —	84.4 —
2 heures	77,9 —

Applications. — Introduit dans le commerce en 1889, le terpinéol est aujourd'hui très employé en parfumerie en savonnerie, grâce à son agréable odeur qui rappelle le syringa. Son parfum est très fin et donne de bons rendements. Le terpinéol entre dans la composition d'un grand nombre de bouquets et en particulier dans le syringa, le lilas, le muguet, le gardénia. On le trouve très souvent mélangé avec l'héliotropine, les parfums de ces deux corps s'alliant d'une façon très heureuse. Très harmonieux aussi, au point de vue de l'odeur, les mélanges avec le linalol et un certain nombre d'essences, telles que : géranium, cananga, santal.

L'emploi du terpinéol en savonnerie est extrêmement avantageux; on sait en effet que, sauf vis-à-vis des déshydratants, c'est un corps stable. Les alcalis ne le modifient nullement, même pendant une longue ébullition ; il en est de même des acides gras du savon.

On l'emploie, pour parfumer les savons, à la dose de 1 p. 100.

(1) SCHIMMEL, *Bulletin semestriel*, octobre 1897, 65.

LINALOL, $C^{10}H^{18}O$

État naturel. — Le linalol se trouve dans les essences à l'état de mélange des isomères droit et gauche en proportions variables, le linalol gauche dominant généralement. Découvert par M. Morin (1) dans l'essence de linaloé qui est toujours sa source industrielle, il a été signalé depuis dans les essences d'aspic (Bouchardat), de basilic indigène (Dupont et Guerlain), de basilic d'Allemagne (Bertram et Walbaum), de bergamote (Bertram et Walbaum, Tiemann et Semmler), de coriandre (linalol droit) (Semmler), de lavande anglaise (Tiemann et Semmler), de lavande française (Bertram et Walbaum), de limette italienne (Gildemeister), de menthe crêpue russe (Gildemeister), de néroli et de petit-grain (Tiemann et Semmler, Charabot et Pillet), d'origan de Smyrne (Gildemeister), de feuilles de sassafras, de thym (Lab. Schimmel).

Extraction. — On extrait le linalol gauche de l'essence de linaloé, le linalol droit de l'essence de coriandre.

La méthode la plus économique et la plus rapide consiste à soumettre l'essence à la distillation fractionnée. On peut très bien opérer sous la pression normale sans faire subir au linalol une altération appréciable. En recueillant, dans une première opération, le produit qui distille entre 195 et 205°, puis, dans une seconde rectification, la fraction qui passe à 197-198° sous 760 millimètres de pression, on a du linalol à peu près

(1) Morin, *C. R.*, XCII, 998.

pur et dont le pouvoir rotatoire n'est pas modifié sensiblement par une nouvelle distillation.

Pour vérifier la pureté du produit, nous mettons à profit le fait que les constituants de l'essence de linaloé distillant avant le linalol et ceux bouillant plus haut possèdent des pouvoirs rotatoires plus faibles que le linalol lui-même. Cet alcool sera donc pur lorsque son pouvoir lévogyre atteindra une valeur maxima. On obtient ce résultat après trois bons fractionnements.

Les rendements sont évidemment d'autant moins élevés que l'on désire obtenir un produit plus pur.

Pour préparer du linalol pur, on emploiera le mode opératoire que nous allons indiquer et qui est une modification apportée par M. Tiemann au procédé de M. Haller.

Cette méthode n'est applicable qu'au cas où le linalol n'est pas accompagné d'un autre alcool et en particulier du géraniol. S'il se trouve, à côté du linalol, un autre alcool, on obtiendra le mélange alcoolique. On transforme le linalol en son éther phtalique acide, qu'il est facile d'isoler par dissolution dans l'eau alcaline.

On ne peut pas préparer le phtalate acide de linalyle par l'action directe de l'anhydride phtalique sur le linalol, car, d'une part, cet alcool se déhydrate facilement et, d'autre part, se convertit en géraniol sous l'action des anhydrides d'acides; il est probable qu'il se forme aussi un peu de terpinéol droit.

Par contre, on peut facilement préparer le linalolate de sodium et passer à l'éther phtalique acide par addition d'anhydride phtalique.

Dans un ballon contenant le linalol, on ajoute des

fragments de sodium et on fait le vide en chauffant tant que le sodium se dissout facilement.

Il se produit alors la réaction indiquée par l'équation :



$$C^{10}H^{17}OH \quad + \quad Na \quad = \quad C^{10}H^{17}ONa \quad + \quad H$$

L'hydrogène mis en liberté ne se dégage pas entièrement, une partie réagit sur le linalol et le transforme en un carbure $C^{10}H^{18}$, le *linalolène*.

On laisse refroidir le produit jusqu'à ce que le sodium en excès soit solidifié, et on sépare, par filtration sur une toile métallique, le mélange encore tiède de linalolate de sodium, de linalol en excès et de linalolène formé.

Si l'on veut, avec le linalolate de sodium formé, effectuer une réaction quantitative, on doit employer un poids déterminé de sodium et peser l'excès de ce métal.

On dilue dans l'éther le mélange de linalolène, de linalol inaltéré et de linalolate de sodium, puis on ajoute, par petites portions, en agitant, le poids d'anhydride phtalique finement pulvérisé correspondant au poids de sodium combiné. Le produit se prend assez rapidement en masse et la réaction est terminée au bout de deux jours. On ajoute alors avec précaution, pour le cas où il resterait quelques fragments de sodium inaltéré, d'abord de l'eau, puis un peu d'alcali, pour dissoudre le linalylphtalate de sodium. Le linolène et le linalol en excès restent au contraire en solution dans l'éther. On enlève les moindres traces d'impuretés en agitant avec de l'éther la solution de linalylphtalate de sodium qui doit offrir une réaction alcaline. Cette dernière opération ne doit pas être renouvelée un trop

grand nombre de fois, car le linalylphtalate de sodium n'étant insoluble, ni dans l'éther, ni dans le chloroforme, ni dans l'éther acétique, tous ces dissolvants peuvent en éliminer des quantités considérables.

On ajoute ensuite de l'acide sulfurique à la solution alcaline de linalylphtalate de sodium jusqu'à réaction

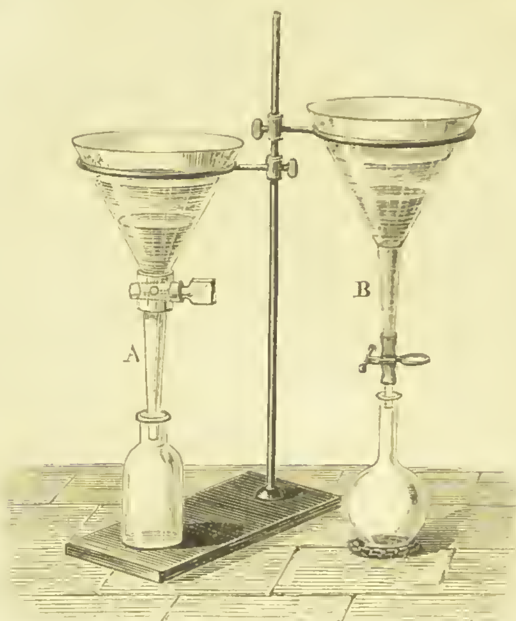


Fig. 9. — Entonnoirs à décantation.

acide. Le phtalate acide de linalyle est mis ainsi en liberté ; on l'extrait au moyen de l'éther, on décante la solution éthérée (fig. 9), on évapore l'éther et on obtient le phtalate acide de linalyle sous la forme d'un liquide huileux.

Lorsqu'on verse un excès de soude caustique dans la solution de linalylphtalate de sodium, on sépare ce dernier sel sous la forme d'une couche huileuse qu'on

saponifie par la potasse alcoolique concentrée. On ajoute de l'eau pour précipiter le linalol, qu'on extrait au moyen de l'éther. On évapore le dissolvant ainsi que l'alcool qui a été extrait en même temps que le linalol. Dans ces conditions le linalol ne subit aucune altération et possède son pouvoir rotatoire primitif. Il n'en est pas de même si, immédiatement après sa saponification, on le distille dans un courant de vapeur d'eau; d'après M. Tiemann le pouvoir rotatoire se modifierait sous l'influence de l'excès d'alcali à chaud.

Préparation. — Il est intéressant de signaler en passant qu'il existe dans la nature un hydrocarbure $C^{10}H^{16}$, à chaîne ouverte, susceptible de donner du linalol par hydratation. Nous avons nommé le *myrcène*, terpène découvert par MM. Power et Kleber dans l'essence de *Myrcia acris*.

Ce mode de préparation du linalol n'a qu'un intérêt scientifique, aussi ne le signalons-nous qu'en passant.

Propriétés physiques. — Le linalol existe sous deux modifications : droite et gauche. Donnons, à titre de documents, les constantes physiques du linalol extrait des diverses essences.

Densité. — Linalol de l'essence de linaloé : 0,868 à 15° (Morin); 0,8702 à 20° (Semmler); 0,8819 à 0° (Barbier) : 0,877 à 15° (Bertram et Walbaum) : 0,872 à 20° (E. Charabot). Linalol de l'essence de lavande française : 0,8725 à 15° (Bertram et Walbaum). Linalol de l'essence d'aspic : 0,8873 à 0° (Bouchardat). Linalol de l'essence de bergamote : 0,872 à 15° (Bertram et Walbaum). Limette italienne : 0,870 à 15° (Gildemeister). Origan : 0,8704 à 15° (Gildemeister). Basilic indigène : 0,8552 à 15° (Dupont et Guerlain). Petit-grain

indigène : 0,8699 à 15° (Charabot et Pillet). *Coriandre* : 0,8726 à 17°,5 (Schmidt).

Pouvoir rotatoire. — Linaloé : — 19° (Morin) ; — 18°21′ (Barbier) — 2° (Bertram et Walbaum) ; — 11°37′ (E. Charabot). Lavande française : — 10°35′ (Bertram et Walbaum). Aspic : — 16°44′ (Barbier). Bergamote : — 16° (Bertram et Walbaum). Limette italienne : — 17°37′ (Gildemeister). Origan : — 15°56′ (Gildemeister). Basilic indigène : — 12° (Dupont et Guerlain). Petit-grain indigène : — 13°40′ (Charabot et Pillet). Néroli : — 3 à — 4° (Charabot et Pillet) Coriandre : + 11°36′ (Semmler).

Indice de réfraction n_D. — Linaloé : 1,4695 à 20° (Semmler) ; 1,4630 à 20° (Bertram et Walbaum). Lavande : 1,4640 à 20° (Bertram et Walbaum). Bergamote : 1,4629 à 18° (Bertram et Walbaum). Limette italienne : 1,4668 à 20° (Gildemeister). Origan : 1,4633 à 20° (Gildemeister). Basilic indigène : 1,4565 à 15° (Dupont et Guerlain). Petit-grain indigène 1.4612 à 20° (Charabot et Pillet). Coriandre : 1,46455 (Semmler).

Point d'ébullition. — Les points d'ébullition indiqués oscillent entre 195 et 200°.

On voit que le pouvoir rotatoire varie non seulement selon l'origne, mais encore dans un même produit.

Les constantes physiques moyennes qu'on peut admettre sont donc les suivantes :

Point d'ébullition	sous 10mm.	85-87°
	sous 760mm.	197-199°
Densité à 15°		0,870-0,875
Indice de réfraction à 20°		n_D = 1,4620-1,4690

Propriétés chimiques. — Le linalol est un alcool

tertiaire. Il fixe 4 atomes de brome pour donner un *tétrabromure*, $C^{10}H^{18}Br^{4}O$.

Par réduction, il se transforme en un carbure diéthylénique à chaîne ouverte, le *linalolène*, $C^{10}H^{18}$. Chauffé avec le bisulfate de potassium, il fournit un hydrocarbure acyclique, $C^{10}H^{16}$.

L'anhydride acétique transforme incomplètement le linalol en son éther acétique aux environs de 100°, mais vers 140-150° il se forme de l'acétate de géranyle, en même temps que l'éther acétique du terpinéol droit. A côté de ces deux éthers on trouve encore : 1° un mélange dextrogyre de terpènes qui paraît contenir du limonène, du dipentène et du terpinène ; 2° un éther-oxyde $(C^{10}H^{17})^{2}O$ bouillant vers 320°.

L'acide formique, à la température de 70°, transforme le linalol en dipentène et terpinène, mais, en opérant au-dessous de 20°, on n'obtient que des quantités insignifiantes de terpènes tandis que l'éther formique du terpinéol droit prend naissance. Dans les mêmes conditions le linalol droit donne l'éther formique du terpinéol gauche.

L'action de l'acide acétique sur le linalol en présence d'un peu d'acide sulfurique sera étudiée plus loin, à propos de l'acétate de linalyle.

Le pouvoir rotatoire du linalol diminue lorsqu'on chauffe cet alcool avec l'anhydride phtalique.

On avait coutume de considérer le linalol gauche comme susceptible de se transformer en linalol droit sous l'influence des alcalis, ce qui était en contradiction avec le fait que le linalol ne renferme qu'un seul carbone asymétrique. Nous avons constaté (1) qu'il n'en

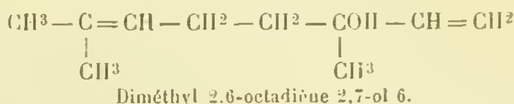
(1) Charabot, *Bull. Soc. chim.*, (3), XXI, 549.

était rien et que, non seulement il n'y a pas inversion, mais encore le linalol conserve, malgré l'action des alcalis, son pouvoir rotatoire primitif.

Mis en contact avec l'acide sulfurique à 5 p. 100, à froid, le linalol se transforme en hydrate de terpine.

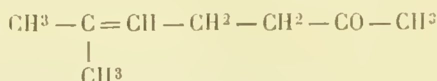
Par oxydation ménagée au moyen du mélange chromo-sulfurique, il donne du *citral* ou *géranial*, $C^{10}H^{16}O$. On conçoit aisément, grâce à la facilité avec laquelle il se convertit en géraniol, que le linalol, alcool tertiaire, puisse fournir, par oxydation, le citral, aldéhyde correspondant au géraniol.

Par l'étude des produits de son oxydation méthodique, MM. Tiemann et Semmler ont établi la formule de constitution du linalol :



Diméthyl 2.6-octadiène 2.7-ol 6.

Cette formule se déduit de celle de la méthylhepténone :



l'un des termes de l'oxydation de l'alcool qui nous occupe.

Applications. — Le linalol possède une odeur assez agréable et peut être employé avantageusement dans un certain nombre de préparations. On en fait surtout usage pour obtenir l'acétate de linalyle, succédané de l'essence de bergamote. Nous avons constaté que les alcalis, même en solution alcoolique et pendant une longue ébullition, ne le modifient pas sensiblement :

aussi son emploi dans la savonnerie est-il avantageux.

On connaît quelques éthers du linalol; nous avons, en particulier, indiqué le moyen d'obtenir le phtalate acide de linalyle; nous étudierons particulièrement l'acétate de linalyle.

Acétate de linalyle.

BERGAMIOL

Préparation. — On peut l'obtenir soit par l'action de l'anhydride acétique sur le linalol à 100°, soit par l'action de l'acide acétique cristallisable en présence d'un peu d'acide sulfurique (procédé de M. Bertram), soit enfin en traitant par l'anhydride acétique le linalolate de sodium.

La première méthode donne de mauvais résultats.

La seconde méthode ne fournit pas l'acétate de linalyle à l'état de pureté, mais les rendements en éthers sont satisfaisants; elle mérite, à ce titre, que nous nous y arrêtions.

On abandonne pendant quelques heures, à la température ordinaire (17-25°), un mélange de :

Linalol	100	parties.
Acide acétique cristallisable	250	—
Acide sulfurique concentré	8	—

On ajoute ensuite de l'eau, une huile se précipite qu'on lave et qu'on distille, soit dans le vide, soit avec la vapeur d'eau. Le produit obtenu est dextrogyre et contient notamment de l'acétate de géranyle et de l'acétate de linalyle. Le pouvoir dextrogyre du produit est dû principalement à la formation d'éther

acétique du terpinéol droit. Les produits secondaires se trouvent en proportions d'autant plus considérables que l'on opère à une température plus élevée et que les réactifs restent plus longtemps en présence (Bertram [1], Stephan [2]).

Veut-on obtenir de l'acétate de linalyle à l'état de pureté, on traite le linalolate de sodium par l'anhydride acétique. Pour cela on prépare le linalolate de sodium comme il a été dit plus haut, puis on distille dans le vide la presque totalité du linalol en excès. On reprend le résidu par l'éther anhydre et l'on obtient le linalolate de sodium sous la forme d'une masse blanche, granuleuse, peu altérable à l'air sec, se décomposant peu à peu au contact de l'eau en linalol et soude. Le linalolate de sodium se prête aux éthérifications qu'on réalise avantageusement en présence de l'éther anhydre. En ajoutant la quantité théorique d'anhydride acétique, on obtient l'acétate de linalyle pur dont on peut régénérer le linalol identique, même au point de vue du pouvoir rotatoire, au linalol primitif (Tiemann).

Propriétés. — L'acétate de linalyle bout à 105-106° sous 11 millimètres. Son pouvoir rotatoire est inférieur à celui du linalol, mais n'a jamais été déterminé d'une façon rigoureuse. L'acétate de linalyle trouvé par M. Gildemeister dans l'essence de limette avait comme pouvoir rotatoire — 9°52′, comme densité 0,898 à 15° ; il bouillait à 101-103° sous 13 millimètres, alors que le linalol contenu dans la même essence déviait de — 17°37′ et bouillait à 88°,3-89°,5 sous

(1) Bertram, *D. Chem. Ges.*, XXVIII ; *Ref.*, 582.
(2) Stephan, *Journ. prakt. Chem.* (2), LVIII, 109.

13 millimètres, à 198-199° sous la pression normale.

Applications. — L'acétate de linalyle possède un parfum agréable de bergamote. Il se trouve dans le commerce sous le nom de *bergamiol*. C'est d'ailleurs en grande partie à cet éther que l'essence de bergamote doit son arome. Mélangé avec l'acétate de géranyle, il reproduit assez bien l'odeur de la lavande.

GÉRANIOL, $C^{10}H^{18}O$

État naturel. — En 1871, M. Jacobsen (1) découvrit le géraniol dans l'essence de géranium de l'Inde ou essence de palma rosa. Depuis, cet alcool a été signalé dans les essences de géranium, de citronnelle, de rose, de lavande, d'aspic, de néroli, de petit-grain, d'ylang-ylang, de lemon grass et dans quelques essences d'eucalyptus.

Extraction. — Industriellement, on extrait le géraniol des essences de palma rosa et de citronnelle.

L'essence de palma rosa ne contient pas d'autre substance alcoolique que le géraniol ; l'extraction de cet alcool peut donc s'effectuer de la façon la plus simple. On commence par saponifier les éthers en chauffant l'essence au bain-marie avec la quantité théorique de potasse alcoolique. On ajoute ensuite de l'eau, on décante l'huile qui se précipite et on l'entraine au moyen d'un courant de vapeur.

L'essence ainsi saponifiée sera soumise à l'un des traitements que nous indiquerons plus loin.

S'agit-il d'extraire le géraniol de l'essence de citron-

(1) Jacobsen, *Ann. Chem.*, CLVII, 232.

nelle, on effectue tout d'abord les opérations suivantes : on commence par débarrasser l'essence de la portion aldéhydique qu'elle renferme. Pour cela on la dissout dans son volume d'éther et l'on introduit peu à peu, en refroidissant, la quantité nécessaire de bisulfite de sodium. Le citronnellal, aldéhyde contenue dans l'essence de citronnelle, donne une combinaison bisulfitique solide dont on sépare, au bout de quelques heures, au moyen de l'éther, l'huile non aldéhydique. On distille l'éther et on chauffe pendant une demi-heure au bain-marie, avec une solution alcoolique de potasse, l'huile obtenue, pour en saponifier les éthers. On ajoute de l'eau, on sépare l'essence qui surnage, on l'entraîne par la vapeur d'eau. C'est sur le produit obtenu qu'on opère l'extraction du géraniol.

Des essences de palma rosa ou de citronnelle, préalablement traitées comme nous venons de l'indiquer, on peut extraire le géraniol, soit par distillation fractionnée, soit au moyen de l'anhydride phtalique, soit au moyen de chlorure de calcium.

Si l'on veut opérer par distillation fractionnée, et c'est la méthode la plus rapide et la plus pratique, on doit recueillir le produit distillant à 110-111° sous 10 millimètres ou à 230° sous la pression normale.

Lorsque, comme dans l'un des deux cas qui nous occupent, le géraniol n'est pas accompagné d'un autre alcool, on peut l'isoler à l'état de pureté absolue en passant par l'intermédiaire de son éther phtalique acide.

MM. Erdmann et P. Huth (1) indiquent le mode

(1) Erdmann et P. Huth, *Journ. prakt. Chem.* (2), LVI, 1.

opératoire suivant : dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, on chauffe au bain-marie :

Géraniol...............................	10 cent. cubes.
Anhydride phtalique pulvérisé	8gr,6

On agite constamment jusqu'à dissolution de l'anhydride phtalique, en évitant de chauffer trop longtemps, car l'acide géranylphtalique, sous l'action d'une chaleur prolongée, subit une transformation; c'est pour la même raison qu'on doit éviter d'opérer sur de trop grandes quantités à la fois.

On peut ensuite se débarrasser du géraniol en excès en l'entraînant par la vapeur d'eau et enlever l'anhydride non altéré par une série de lavages à l'eau chaude, mais ces opérations sont superflues lorsqu'on a uniquement en vue l'extraction ou la purification du géraniol et non pas la préparation de l'éther phtalique acide. On se contente alors de dissoudre l'acide géranylphtalique dans 30 centimètres cubes d'eau additionnée de 5 grammes de carbonate de sodium, de laver deux fois à l'éther le produit ainsi obtenu pour enlever les portions non alcooliques, le géraniol en excès et le phtalate neutre de géranyle dont il se forme toujours de petites quantités. La solution alcaline renferme le phtalate acide de géranyle et de l'acide phtalique; on déplace ces deux corps par l'acide sulfurique dilué, on enlève à l'éther la couche huileuse qui se forme, on évapore le dissolvant et on saponifie le phtalate acide de géranyle en le chauffant au bain-marie avec une solution alcoolique de potasse. On ajoute ensuite de l'eau, on enlève la couche huileuse au moyen de l'éther et on rectifie. On a ainsi du géraniol parfaitement pur,

à condition que l'on soit parti d'un produit ne renfermant pas d'autre alcool que le *géraniol, comme c'est* le cas des essences *de* palma *rosa et de citronnelle.*

Si l'on part de l'essence de *géranium* par exemple, qui, à côté du géraniol, contient un autre alcool, appelé *citronnellol* par M. Tiemann, *rhodinol* par MM. Barbier et Bouveault, il est facile de concevoir qu'on obtiendra des phtalates acides des deux alcools et, après saponification, un mélange des deux alcools. Nous apprendrons plus loin à extraire, de ce mélange, le citronnellol (rhodinol) à l'état de pureté; nous allons pour le moment nous proposer simplement d'isoler le géraniol.

Le meilleur procédé est celui basé sur la propriété dont jouit le géraniol de donner, avec le chlorure de calcium, une combinaison solide, propriété que ne possèdent ni le citronnellol (rhodinol), ni le linalol, alcools accompagnant assez fréquemment le géraniol dans les essences.

MM. Bertram et Gildemeister (1) recommandent d'opérer de la façon suivante : On mélange intimement, dans un mortier, 200 grammes d'essence avec 200 grammes de chlorure de calcium récemment fondu, parfaitement neutre, c'est-à-dire rigoureusement exempt d'acide chlorhydrique, et finement pulvérisé. Lorsque le produit est devenu solide, on le refroidit pendant quelques heures sous un exsiccateur, puis on le broie dans un mortier avec de l'éther anhydre, du benzène ou de l'éther de pétrole. On essore le résidu à la trompe, on recommence plusieurs fois ce lavage de façon à bien enlever toutes les substances autres que le géraniol. La masse solide

(1) Bertram et Gildemeister. *Journ. prakt. Chem.* (2), LVI, 506.

ainsi obtenue est un mélange de chlorure de calcium en excès et de combinaison chlorocalcique du géraniol. On la traite par l'eau chaude, le géraniol est mis en liberté ; il donne encore la réaction du chlore, mais ne renferme pas de combinaison chlorée organique ; le chlore qu'il contient est à l'état de chlorure de calcium resté encore en dissolution ; on l'en débarrasse totalement en le lavant deux ou trois fois avec de l'eau chaude. Il suffit ensuite de distiller dans le vide le produit extrait au moyen de l'éther. On obtient ainsi un liquide bouillant à 110-111° sous 10 millimètres, parfaitement exempt de chlore. C'est du géraniol pur.

Ce procédé ne permet malheureusement pas d'extraire la totalité du géraniol. On augmentera cependant les rendements en fractionnant le produit provenant d'une opération précédente, après l'avoir lui-même bien lavé à l'eau chaude ; on recueillera les portions passant aux environs du point d'ébullition du géraniol et l'on soumettra les portions à un nouveau traitement au chlorure de calcium.

Dans ces opérations, il faut surtout éviter soigneusement de chauffer, soit en présence de la vapeur d'eau, soit à feu nu, du géraniol qui n'est pas rigoureusement exempt de chlorure de calcium. Cette précaution est indispensable pour éviter la formation de substances organiques chlorées dont l'odeur est toujours désagréable et dont la présence exerce par conséquent une influence très nuisible sur la valeur d'un produit.

Préparation. — On peut préparer, ainsi que nous l'avons dit déjà, le géraniol en partant du linalol. Avant de donner les moindres détails sur cette opération, nous ferons remarquer qu'il n'y a, industriellement,

aucun intérêt à opérer une semblable transformation, les matières premières servant à la préparation du géraniol se trouvant dans le commerce à très bas prix. On sait, en effet, que l'essence de palma rosa renferme des proportions notables de géraniol et que son prix est fort peu élevé.

Indiquons, néanmoins, le



Fig. 10. — Tubes scellés.

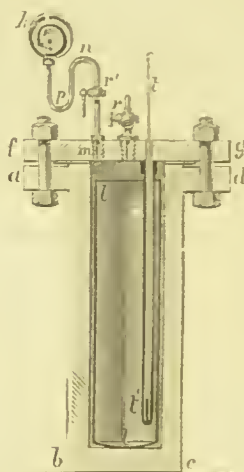


Fig. 11. — Autoclave.

procédé le plus avantageux pour transformer le linalol en géraniol.

On chauffe pendant cinq heures, à 150-160°, le linalol pur avec son poids d'anhydride acétique. Une semblable opération ne peut s'effectuer sous la pression normale, car dans ces conditions le mélange entrerait en ébullition à une température inférieure à celle que l'on veut atteindre. On opère alors en vase clos :

soit en tubes scellés (fig. 10), soit en autoclave (fig. 11).

Au bout de cinq heures, on élimine l'acide acétique par des lavages successifs. On saponifie par la potasse alcoolique au bain-marie le produit de la réaction et l'on obtient un produit dont la portion alcoolique fut considérée par M. Barbier comme un nouvel alcool terpénique auquel il donna le nom de *licarhodol*. En réalité, ce n'est autre chose qu'un mélange de linalol, de terpinéol droit et de géraniol. Ce dernier alcool se trouve dans la fraction bouillant entre 120 et 131° sous 15 millimètres, d'où on l'extrait à l'état de pureté en passant par sa combinaison chlorocalcique.

Propriétés physiques. — Le géraniol est un liquide incolore doué d'une odeur assez agréable rappelant celle du géranium.

Il distille sans décomposition : à 110-111° sous 10 millimètres, à 121° sous 18 millimètres (Bertram et Gildemeister), à 110°,5-111° sous 10 millimètres (Erdmann et Huth), à 230° sous la pression normale.

Il est sans action sur la lumière polarisée.

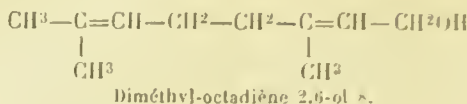
Sa densité est de 0,880-0,883 à 15°, son indice de réfraction, $n_D = 1,4766$-$1,4786$.

Propriétés chimiques. — Le géraniol est un alcool primaire acyclique renfermant deux doubles liaisons. Il fixe en effet quatre atomes de brome.

Lorsqu'on le traite par l'acide chlorhydrique et qu'on saponifie les chlorures isomériques obtenus, il se forme, entre autres produits, du *linalol inactif*. On peut aussi transformer le géraniol en linalol en le traitant par l'eau en autoclave à 200°.

Oxydé au moyen du mélange chromique, il fournit

l'aldéhyde correspondante, le *citral* ou *géranial*. Sa constitution :


$$CH^3{-}C{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}C{=}CH{-}CH^2OH$$
(avec CH^3 sur chacun des deux carbones C)

Diméthyl-octadiène 2.6-ol 8.

a été déduite de l'étude de ses produits d'oxydation méthodique.

Par déshydratation, le géraniol fournit un terpène acyclique, $C^{10}H^{16}$, l'*anhydrogéraniol*.

Géranyldiphényluréthane. — MM. Erdmann et Huth obtiennent ce composé par la méthode suivante : on chauffe pendant cinq heures au bain-marie, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, 50 centimètres cubes de géraniol avec 75 grammes de chlorure de diphénylcarbamyle et 35 grammes de pyridine. On lave le produit à l'eau, à la soude étendue, puis encore à l'eau. On purifie en faisant passer lentement un courant de vapeur d'eau. Le résidu se concrète par refroidissement ; on le comprime, on le fait cristalliser dans l'alcool, on dessèche les cristaux à l'air. La géranyldiphényluréthane formée fond, après deux cristallisations, à 82°,2 d'après MM. Erdmann et Huth, à 83-84° d'après M. Tiemann.

Ce dernier savant a indiqué une méthode de préparation plus simple qui consiste à faire agir le chlorure diphénylcarbamyle sur le géraniol sodé en suspension dans l'éther.

Phtalate acide de géranyle. — Nous avons indiqué incidemment, à propos de l'extraction du géraniol à l'état de pureté, le mode d'obtention du phtalate acide de géranyle, mais nous n'avons pas, jusqu'à présent, insisté sur la purification de ce corps. Rapportons-nous à ce qui

a été dit plus haut (p. 87). Après avoir chassé le géraniol non altéré par un courant de vapeur d'eau et éliminé l'anhydride en excès par une série de lavages à l'eau chaude, on dissout l'acide géranylphtalique dans 30 centimètres cubes d'eau renfermant 5 grammes de carbonate de sodium. On lave deux fois à l'éther, puis on remet en liberté, par addition d'acide sulfurique dilué, le phtalate acide du géranyle qu'on extrait au moyen de l'éther.

Le sel d'argent de l'acide géranylphtalique est cristallisé et son point de fusion caractéristique. On le prépare de la façon suivante : on chauffe au bain-marie, en remuant constamment, 90 grammes d'anhydride phtalique finement pulvérisé et 90 centimètres cubes de géraniol. Après quarante-cinq minutes au plus, on cesse de chauffer et l'on ajoute 100 centimètres cubes d'eau bouillante. On agite, on décante l'eau et on recommence le même lavage cinq ou six fois. Finalement, on sépare l'eau, on laisse refroidir, on ajoute 35 centimètres cubes d'ammoniaque et 100 centimètres cubes d'eau. On extrait ensuite les composés neutres au moyen de l'éther, en ayant soin d'agiter modérément afin d'éviter une émulsion qui ne se résout plus. Après séparation de l'éther, on étend avec 200 centimètres cubes d'alcool et on ajoute 175 centimètres cubes de liqueur normale de nitrate d'argent. Il se forme un précipité blanc, cristallin ; on le jette sur un filtre à vide (fig. 12), où on le lave à l'alcool, puis à l'éther. Ce précipité ainsi lavé est ensuite séché à l'air, à la température ordinaire, puis dans le vide. On obtient en moyenne, dans ces conditions, 82 grammes de sel d'argent qu'on purifie en le dissolvant dans son poids environ de benzène pur, exempt de thiophène, tiède, puis ajoutant à la liqueur

deux fois son volume d'alcool méthylique tiède exempt d'acétone, et laissant refroidir. On obtient ainsi le géranylphtalate d'argent, $C^6H^4\langle \begin{matrix} CO^2Ag \\ COOC^{10}H^{17} \end{matrix}$, sous la forme de prismes fusibles à 133°.

On peut, au moyen de ce sel, préparer les phtalates



Fig. 12. — Filtration dans le vide.

mixtes de géranyle et de méthyle, de géranyle et d'éthyle.

Acétate de géranyle. — L'acétate de géranyle, $CH^3—CO.OC^{10}H^{17}$, s'obtient, d'après M. Bertram, par un procédé identique à celui qui sert à préparer l'acétate de linalyle.

C'est un liquide incolore doué d'une odeur particulière rappelant celle de la lavande. Il bout à 128° sous 16 millimètres.

Benzoate de géranyle. — On l'obtient en traitant, à basse température, le géraniol par le chlorure de benzoyle en présence de pyridine.

Il bout à 194-195° sous 16 millimètres.

Applications. — Le géraniol, à l'état de mélange avec un alcool $C^{10}H^{18}O$, le citronnellol (rhodinol de MM. Barbier et Bouveault), a été lancé dans le commerce sous divers noms, comme succédané de l'essence de rose. Nous étudierons ces mélanges d'une façon plus approfondie lorsque nous aurons décrit le citronnellol.

On emploie quelquefois, malheureusement trop souvent, le géraniol pour frauder l'essence de rose.

MM. Schimmel et Cie distillent le géraniol sur des fleurs diverses et, en particulier, sur des roses. En distillant 1000 kilogrammes de roses avec 1 kilogramme de géraniol on obtient un produit de densité 0,876 à 25°, se solidifiant à + 13°,5.

Le produit obtenu en distillant 2500 kilogrammes de roses avec 1 kilogramme de géraniol a pour densité 0,875 à 25° et se solidifie à + 17°,5.

Cette façon de procéder est évidemment préférable à celle qui consiste à ajouter simplement le géraniol à l'essence de rose. Les praticiens savent parfaitement, d'ailleurs, que la rectification sur fleurs des essences de qualité inférieure conduit à des produits ayant plus de finesse que ceux obtenus en mélangeant brutalement à l'essence pure l'essence de valeur moindre. La substance étrangère est, dans le premier cas, souvent fort difficile à déceler par un simple examen olfactif.

CITRONNELLOL (RHODINOL, RÉUNIOL, ROSÉOL)

Succédanés de l'essence de rose : rhodinol, réuniol.

État naturel. — A côté du géraniol, $C^{10}H^{18}O$, les essences de géranium et de rose renferment un alcool, $C^{10}H^{20}O$, que M. Tiemann considère comme identique avec le *citronnellol* obtenu par hydrogénation d'une aldéhyde, le citronnellal, découverte dans l'essence de citronnelle. MM. Barbier et Bouveault ne partagent point la manière de voir de M. Tiemann et désignent l'alcool $C^{10}H^{20}O$ accompagnant le géraniol dans les essences de pélargonium et de rose sous le nom de *rhodinol* qui avait été primitivement donné au mélange alcoolique extrait de l'essence de géranium et livré au commerce comme succédané de l'essence de rose. M. Heine a extrait de l'essence de géranium de la Réunion un mélange alcoolique semblable qu'il a désigné sous le nom de *réuniol*, le considérant comme un individu chimique. M. Hesse a réservé ce même nom pour l'alcool $C^{10}H^{20}O$ qui accompagne le géraniol dans le produit commercial de M. Heine. Enfin MM. Markownikoff et Reformatsky ont appelé *roséol* l'alcool $C^{10}H^{20}O$ de l'essence de rose.

Il est bien évident que tous ces noms d'abord donnés à des mélanges alcooliques, réservés ensuite pour un composé défini, prêtent à de regrettables confusions. Nous adopterons ici le nom de citronnellol pour l'alcool $C^{10}H^{20}O$ des essences de géranium et de rose et nous étudierons sous ceux de rhodinol et de réuniol les succédanés de l'essence de rose dont nous venons de parler.

Succédanés de l'essence de rose. — RHODINOL (*Mélange de géraniol et de citronnellol*). — M. Monnet a fait breveter un procédé permettant d'extraire la portion alcoolique des essences de géranium. On place l'essence dans un autoclave et on y ajoute une dissolution de 150 grammes de potasse à 75 p. 100 d'alcali dans 250 grammes d'alcool, ou de 110 grammes de soude à 75 p. 100 de NaOH dans 250 grammes d'alcool, pour un litre d'essence. On chauffe pendant deux heures à 100°, puis on sépare l'alcool par distillation. On lave une première fois l'essence ainsi traitée, puis une deuxième fois avec une solution d'acide sulfurique à 2,5 p. 100, afin d'éliminer les dernières traces d'alcali. On lave ensuite deux fois à l'eau ordinaire, on décante l'essence, on la sèche et on la soumet à une série de distillations fractionnées dans le vide. On recueille finalement la portion bouillant entre 115 et 120° sous 10 millimètres (environ 60 p. 100 de l'essence)

1540 grammes de cette fraction sont alors traités dans un autoclave émaillé avec 1000 grammes d'acide acétique cristallisable. On chauffe pendant douze heures environ à 180°, puis on traite par l'eau pour éliminer l'excès d'acide, on lave à plusieurs reprises l'huile obtenue qu'on sèche et qu'on distille. On recueille le produit passant entre 118 et 122° sous 10 millimètres, qu'on saponifie ensuite.

Le rhodinol régénéré est lavé à l'eau, puis à l'eau acidulée, enfin à l'eau pure. On le sèche ensuite et on le rectifie une dernière fois. Il distille alors à 115-118° sous 10 millimètres.

Quant aux fractions distillant entre 90 et 100° avant l'éthérification, elles renferment du géraniol et de la

menthone identique à celle contenue dans l'essence de menthe. Ces produits peuvent être utilisés industriellement.

Réuniol (*Mélange de géraniol et de cironnellol*). — Pour extraire la portion alcoolique de l'essence de géranium de la Réunion, M. Heine a fait breveter un procédé qui n'est autre chose qu'une modification de la méthode imaginée par M. Haller pour purifier les alcools terpéniques.

On saponifie les éthers contenus dans 5 kilogrammes d'essence de géranium de la Réunion par ébullition. pendant deux heures, avec 1^{kgr},125 de potasse caustique et 7^{kgr},5 d'alcool. On chauffe ensuite pendant dix heures à 130° ces 5 kilogrammes d'essence saponifiée avec 5 kilogrammes d'acide camphorique, puis on porte le produit de la réaction à l'ébullition et l'on ajoute, par petites portions, une dissolution de 1^{kgr},750 de potasse caustique dans 50 litres d'eau, en ayant soin de ne pas dépasser la limite de neutralisation. Une grande partie de l'huile non éthérifiée distille pendant cette opération. on enlève le reste au moyen de l'éther ou du chloroforme, puis on déplace l'éther camphorique par un acide étendu et on le saponifie. Le produit ainsi obtenu est ensuite rectifié.

Extraction du citronnellol. — Il est évidemment beaucoup plus simple d'extraire la portion alcoolique des essences de géranium ou de rose au moyen de l'anhydride phtalique, exactement comme il a été dit à propos du géraniol.

Supposons donc cette extraction effectuée, nous allons apprendre à séparer, dans un semblable produit, le géraniol d'avec le citronnellol.

On commence par isoler la plus grande quantité possible de géraniol au moyen du chlorure de calcium, comme il a été dit plus haut. Dans le produit qui reste, on ne peut que détruire le géraniol non extrait et l'on obtient alors le citronnellol pur. Pour cela, diverses méthodes ont été proposées par MM. Barbier et Bouveault (1), par M. Naschold (2), par MM. Tiemann et Schmidt (3).

Procédé de MM. Barbier et Bouveault. — Pour préparer à l'état de pureté l'alcool $C^{10}H^{20}O$ contenu dans les essences de pélargonium et de rose, MM. Barbier et Bouveault traitent par le chlorure de benzoyle le mélange alcoolique.

Il se forme ainsi de l'oxyde de géranyle,



$$(C^{10}H^{17})^2O,$$

et de l'éther benzoïque de l'alcool $C^{10}H^{20}O$.

Ce dernier fournit par saponification l'alcool $C^{10}H^{20}O$ à l'état de pureté.

C'est ainsi que MM. Barbier et Bouveault ont préparé le corps qui leur a servi pour leurs intéressantes recherches.

Procédé de M. Naschold. — Il consiste à chauffer avec de l'eau, pendant six ou huit heures, en autoclave, à 240-250°, le réuniol du commerce. Dans ces conditions, le géraniol est décomposé en un mélange de produits terpéniques parmi lesquels le dipentène. On obtient, par distillation fractionnée, l'alcool $C^{10}H^{20}O$ pur qui bout à 105° sous 7 millimètres et dévie de — 1°40′ pour une épaisseur de 100 millimètres.

(1) Barbier et Bouveault, *C. R.*, CXXII, 529.
(2) Naschold, *Inaug.-Dissert.*, Gœttingen, 1896.
(3) Tiemann et Schmidt, *D. Chem. Ges.*, XXIX, 903.

Procédés de MM. Tiemann et Schmidt. — 1. — Lorsqu'on chauffe à 200° le rhodinol du commerce avec son poids d'anhydride phtalique, le géraniol se décompose en donnant naissance à un hydrocarbure, tandis que le citronnellol est transformé en phtalate acide de citronnellyle. Celui-ci est facile à isoler, grâce à sa solubilité dans l'eau alcaline. Une fois le phtalate acide dissous, on enlève à l'éther l'huile insoluble. On précipite ensuite, par addition d'un acide dilué, le phtalate acide de citronnellyle qu'on saponifie par la potasse alcoolique.

2. — Si le citronnellol se trouve mélangé à une forte proportion de géraniol, MM. Tiemann et Schmidt préfèrent opérer de la façon suivante :

Dans un mélange de 100 grammes de trichlorure de phosphore et de 100 grammes d'éther absolu. refroidi à — 10°, on introduit par petites portions 100 grammes de rhodinol du commerce dilué dans 100 grammes d'éther anhydre. On fait en sorte que, pendant cette opération, la température ne s'élève pas au-dessus de 0°. On abandonne ensuite pendant quatre ou cinq jours le mélange à lui-même à la température ordinaire. Le tout est alors versé dans l'eau glacée et lavé à l'eau également glacée. La couche huileuse est agitée avec de la soude étendue qui dissout un acide citronnellylphosphoreux contenant du chlore ; on enlève au moyen de l'éther un produit qui n'est autre chose que l'éther chlorhydrique du géraniol, mélangé à un hydrocarbure. En saponifiant par un alcali l'acide citronnellylphosphoreux, on met en liberté le citronnellol qu'on entraine ensuite par un courant de vapeur d'eau.

Composition quantitative des portions alcoo-

liques des essences de rose et de géranium. — Selon MM. Barbier et Bouveault, l'essence de rose renferme 20 p. 100 environ d'alcools ainsi composés :

Géraniol	70-75 p. 100
Alcool $C^{10}H^{20}O$	30-25 —

D'après MM. Tiemann et Schmidt, la portion alcoolique de l'essence de rose de Turquie contient :

Géraniol	75 p. 100
Citronnellol	25 —

Quant aux essences de géranium, elles possèdent les compositions suivantes :

Essence de géranium d'Espagne, 70 p. 100 d'alcools dans lesquels	Géraniol	65 p. 100
	Citronnellol.	35 —
Essence de géranium d'Afrique, 75 p. 100 d'alcools dans lesquels	Géraniol	80 p. 100
	Citronnellol.	20 —
Essence de géranium de la Réunion, 80 p. 100 d'alcools dans lesquels	Géraniol	50 p. 100
	Citronnellol.	50 —

Propriétés physiques du citronnellol. — Le citronnellol obtenu par hydrogénation du citronnellal bout à 117-118° sous 17 millimètres ; sa densité à 17°,5 est de 0,8565, son indice de réfraction $n_D = 1,45659$, il dévie le plan de polarisation de la lumière de + 4° pour une épaisseur de 100 millimètres à la température de 17° ; c'est l'isomère droit.

Indiquons aussi les constantes physiques de l'alcool $C^{10}H^{20}O$ extrait des essences de rose et de géranium :

L'alcool $C^{10}H^{20}O$ contenu dans l'essence de rose dévie de — 4°20′, MM. Tiemann et Schmidt l'envisagent comme le citronnellol gauche.

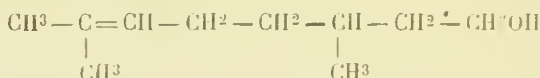
L'alcool $C^{10}H^{20}O$ extrait de l'essence de géranium de la Réunion a pour densité 0,856 à 22°, il bout à

105° sous 7 millimètres et dévie de — 1°40′ pour l = 100 millimètres (Naschold), de — 2°15′ (Tiemann et Schmidt); ces derniers savants le regardent comme un mélange de citronnellols droit et gauche, ce dernier en quantité prédominante.

Le citronnellol de l'essence de géranium d'Espagne dévie de — 1°12′; celui de l'essence de géranium d'Afrique de — 1°20′.

Le citronnellol est un liquide limpide possédant, lorsqu'il est pur, une agréable odeur de rose. Il bout alors, d'après les chimistes du laboratoire Schimmel, à 225-226° sous 764^{mm},5, a pour densité 0,862 à 15°, pour indice de réfraction n_D = 1,45611 à 22°.

Propriétés chimiques du citronnellol. — MM. Tiemann et Schmidt envisagent, avons-nous dit, l'alcool $C^{10}H^{20}O$ de l'essence de rose comme identique avec le citronnellol obtenu par M. Dodge par réduction du citronnellal, et lui attribuent la formule de constitution :



MM. Barbier et Bouveault le représentent aussi par cette formule, mais le considèrent comme distinct du citronnellol de M. Dodge.

Il ne se combine pas avec le chlorure de calcium.

Par oxydation ménagée il donne, entre autres produits, une aldéhyde $C^{10}H^{18}O$ que MM. Barbier et Bouveault nomment *rhodinal* et que MM. Tiemann et Schmidt envisagent comme identique avec le *citronnellal* existant à l'état naturel dans l'essence de citronnelle et dans un certain nombre d'autres essences.

Nous n'insisterons pas sur ces discussions, pas davan-

tage sur l'étude des produits d'oxydation progressive du citronnellol, et nous nous bornerons à la description de la citronnellyldiphényluréthane et du citronnellylphtalate d'argent.

Citronnellyldiphényluréthane. — Ce corps s'obtient comme le dérivé correspondant du géraniol, mais il ne cristallise pas. C'est une huile non volatile avec la vapeur d'eau.

Citronnellylphtalate d'argent. — L'acide citronnellylphtalique se prépare comme l'acide géranylphtalique. Il donne, de la même façon que ce dernier, un sel d'argent fusible à 120-124°.

Applications du citronnellol et des mélanges alcooliques contenus dans les essences de pélargonium. — Le citronnellol, à condition d'être très pur, possède une très agréable odeur de rose, mais son prix de revient est assez élevé.

Les mélanges alcooliques (rhodinol, réuniol commerciaux) extraits des essences de pélargonium ont, il y a quelques années, attiré l'attention du public industriel, comme succédanés de l'essence de rose, mais leur emploi semble aujourd'hui assez limité. Nous devons cependant reconnaître que ces produits constituent, au point de vue de l'harmonie du parfum, d'heureux mélanges, dont on peut tirer grand profit, surtout lorsqu'on a soin de remonter leur bouquet par addition d'une certaine proportion d'essence de rose vraie.

MENTHOL, $C^{10}H^{20}O$

État naturel. — Le menthol se trouve, partie à l'état libre, partie à l'état d'éthers composés,

dans les essences de menthe des diverses origines.

C'est de l'essence de menthe du Japon, la plus riche en menthol et aussi celle qu'on trouve au plus bas prix, qu'on extrait généralement cet alcool ; aussi est-il intéressant d'indiquer ici l'importance de la production des principales provinces du Japon.

Le tableau ci-dessous indique la répartition de la récolte de 1896 (1).

Uzen avec le chef-lieu Yonezawa.........	1 200	piculs	=	120 000	catties (2)
Bingo................	800	—	=	80 000	—
Bitchin..............	150	—	=	15 000	—
Bizen................	50	—	=	5 000	—
Aki..................	5	—	=	500	—
Yamato...............	7	—	=	700	—
Yamashiro............	5	—	=	500	—
Shiano...............	5	—	=	500	—
Sugura...............	5	—	=	500	—
Ile de Shikoku.......	5	—	=	500	—
Total.......	2 232	piculs	=	223 000	catties.

L'exportation faite par le Japon en 1896 s'est élevée à 67 807 catties d'essence de menthe et à 53 281 catties de menthol cristallisé, en tout 121 200 catties. Il est donc resté, cette année-là, au Japon 223 200 — 121 200 = 102 000 catties d'essence de menthe, quantité qui n'a pu être entièrement consommée. Ainsi, il reste, chaque année, un stock de menthol et d'essence de menthe partiellement privée de son menthol provenant des récoltes précédentes.

La récolte, plus le stock provenant des récoltes précédentes, s'est élevé :

En 1896...........................	à 223 500	catties.
En 1897...........................	à 140 000	—
En 1898...........................	à 100 000	—

(1) Schimmel, *Bulletin semestriel*, avril 1897, 33.

(2) 1 picul = $60^{kgr},500$; 1 cattie = 16 taels = $0^{kgr},605$.

Extraction. — L'extraction du menthol peut s'opérer soit par distillation fractionnée, soit par refroidissement de l'essence jusqu'à cristallisation du menthol, soit enfin, lorsqu'on veut l'obtenir à l'état de pureté, en passant par l'éther phtalique acide ou par l'éther succinique acide.

C'est l'essence de menthe du Japon, avons-nous dit, qui est la source industrielle du menthol. Cette essence, à cause de son odeur et de sa saveur désagréables, est en effet difficilement utilisable pour la parfumerie et la fabrication des liqueurs. On saponifie tout d'abord les éthers en chauffant l'essence avec une solution alcoolique de potasse, on lave à l'eau le produit, on le décante, on le sèche, on le soumet à une série de distillations fractionnées et l'on recueille finalement la portion bouillant aux environs de 210-212°.

Plus souvent on se contente de refroidir énergiquement (fig. 13) l'essence préalablement saponifiée, de façon à provoquer la cristallisation du menthol qu'on sépare et qu'on essore (fig. 14 et 15). La partie liquide renferme de la menthone qu'on transforme en menthol; pour cela on dissout ce produit dans l'éther et on ajoute des fragments de sodium; du menthol prend naissance, que l'on extrait ensuite comme il vient d'être dit.

Si l'on veut obtenir le menthol à l'état de pureté absolue on peut, soit le soumettre à une série de cristallisations, soit l'extraire à l'aide de l'anhydride d'un acide bibasique. On opère comme pour l'extraction du géraniol, en ayant soin de saponifier d'abord les éthers et de transformer en menthol la menthone contenue dans l'essence de menthe. En employant l'anhy-

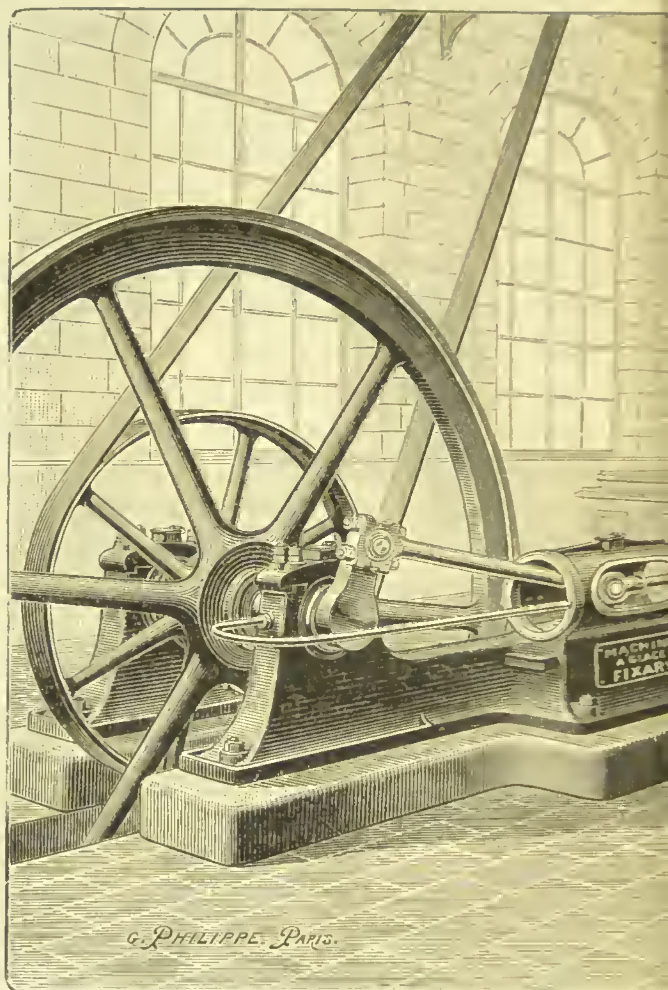
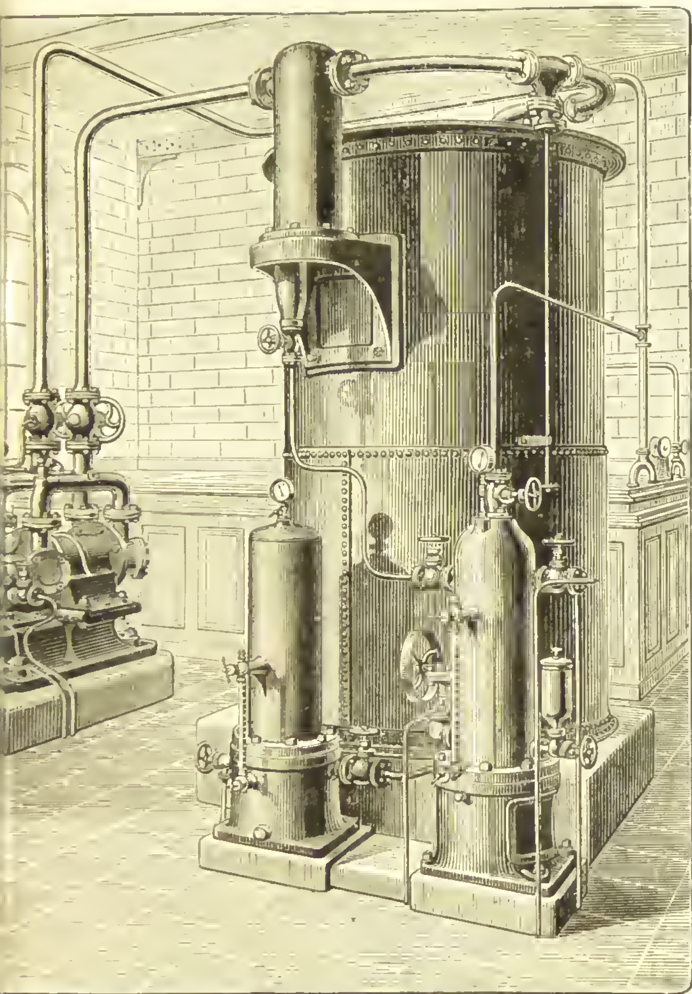


Fig. 13. — Appar



orifique de Fixary.

dride phtalique, M. Haller a extrait le menthol de

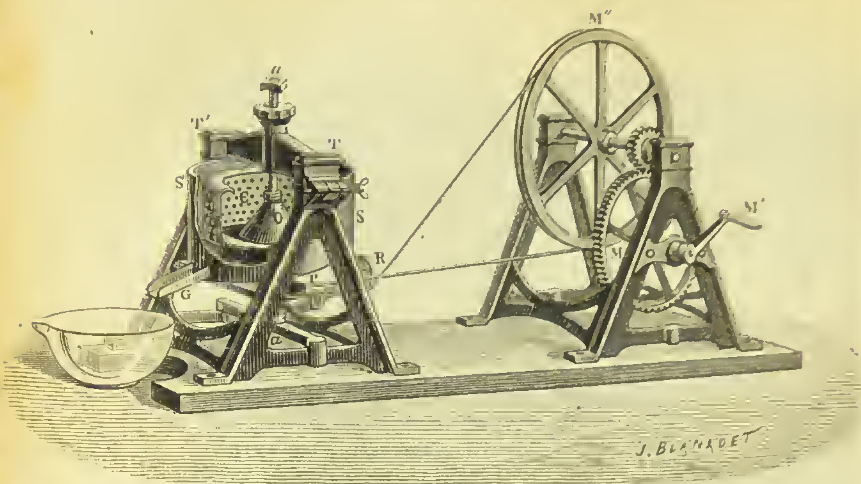


Fig. 14. — Essoreuse.

l'essence de menthe d'Amérique et obtenu comme rendement 84 p. 100 de la quantité d'alcool qui y était contenue.

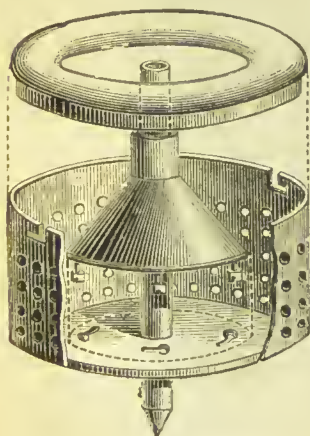


Fig. 15. — Panier de l'essoreuse.

Séparation du menthol d'avec la menthone. — La méthode de purification du menthol au moyen de l'anhydride phtalique permet, en particulier, de le séparer de la menthone.

M. Beckmann a indiqué le procédé suivant : on traite le produit par le chlorhydrate d'hydroxylamine et le bicarbonate de sodium en présence de l'alcool. Au bout de vingt-quatre heures de repos, on chauffe pendant

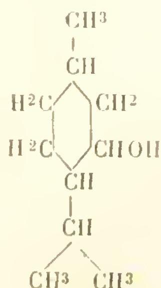
quelques minutes. Dans ces conditions, la menthone se transforme en menthonoxime, tandis que le menthol reste inaltéré. On agite alors le mélange avec de l'acide sulfurique étendu, l'oxime se dissout et il ne reste plus que le menthol pur.

Propriétés physiques. — Le menthol se présente sous la forme de fines aiguilles blanches possédant une odeur forte de menthe poivrée et une saveur fraîche. Il fond à 42°, à 43° lorsqu'il est tout à fait pur, régénéré de son benzoate (Beckmann). Il bout à 212° sous la pression normale. Sa densité est de 0,890 à 15°. Oppenheim indiquait — 59°,6 comme pouvoir rotatoire spécifique du menthol, mais M. Arth a trouvé, pour des solutions alcooliques à 10 et 5 p. 100, $[\alpha]_D = -50°,1$ à 18° et $[\alpha]_D = -49°,4$ à 22°. M. Beckmann a donné $[\alpha]_D = -49°,3$.

La réfraction moléculaire du menthol et de 47,52 (Brühl), sa chaleur de combustion de 1509^cal^,1 (Louguinine).

C'est un corps insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et les autres dissolvants usuels.

Propriétés chimiques. — Le menthol, $C^{10}H^{20}O$, est un alcool cyclique saturé dont la formule de structure, aujourd'hui bien établie, est la suivante :



Il se transforme en *menthène*, $C^{10}H^{18}$, par déshydratation. Sous l'action du sodium, il donne un dérivé sodé, $C^{10}H^{19}ONa$, qui, traité par les anhydrides d'acides, fournit des éthers.

Parmi les éthers du menthol, nous signalerons les suivants :

L'*acétate de menthyle*, obtenu en chauffant le menthol avec l'acide ou l'anhydride acétique. C'est un liquide bouillant à 222-224° (Oppenheim), à 227-228° (Kijner) ; son pouvoir rotatoire spécifique, $[\alpha]_D = -79°,26$.

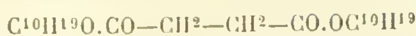
Le *benzoate de menthyle*, qui est un produit caractéristique du menthol, se prépare, selon M. Arth, de la façon suivante : on chauffe, en vase clos, à 170° pendant quarante-huit heures, les quantités théoriquement nécessaires d'acide benzoïque cristallisé et de menthol, et l'on trouve dans le tube, après refroidissement, une masse cristalline homogène et quelques gouttelettes d'eau. On épuise cette matière par le carbonate de sodium bouillant et on la fait recristalliser plusieurs fois dans l'alcool. On obtient ainsi un produit fusible à 54°, bouillant vers 230° en se décomposant partiellement. D'après M. Beekmann, ce corps s'obtient en chauffant le menthol avec l'anhydride benzoïque ; il fond à 54°,5 et a comme pouvoir rotatoire spécifique — 90°,72 ; M. Arth indique — 90°,92.

Le *succinate acide*,


$$CO^2H-CH^2-CH^2-CO.OC^{10}H^{19},$$

qui fond vers 62° ; en solution benzénique, son pouvoir rotatoire est de — 59°,63.

Le *succinate neutre*,


$$C^{10}H^{19}O.CO-CH^2-CH^2-CO.OC^{10}H^{19}$$

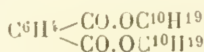
qui fond à 62°, bout à 220° en se décomposant, et a, comme pouvoir rotatoire — 81°,52.

Le *phtalate acide*,


$$C^6H^4<{CO^2H \atop CO.OC^{10}H^{19}}$$

qui fond à 110° ; $[\alpha]_D = -105°,55$ (en solution benzénique).

Le *phtalate neutre*.

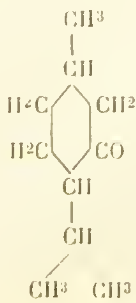

$$C^6H^4<{CO.OC^{10}H^{19} \atop CO.OC^{10}H^{19}}$$

qui fond à 133° ; en solution benzénique $[\alpha]_D = -94°,72$.

On connait un certain nombre d'autres éthers sur lesquels nous n'insisterons pas.

Oxydé par le permanganate de potassium en solution acide, le menthol donne, entre autres produits, l'*acide oxymenthylique*, $C^{10}H^{18}O^3$, et l'*acide β-méthyladipique*, $C^7H^{12}O^4$.

Menthone. — En oxydant le menthol au moyen du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique, on obtient la cétone correspondante appelée *menthone*,



La menthone existe sous plusieurs formes isomériques :

1° La *menthone gauche*, obtenue par oxydation du menthol gauche, naturel, en ayant soin de restreindre l'action isomérisante de l'acide sulfurique. Elle bout à 208°, son pouvoir rotatoire varie entre — 24°,78. et — 28°,18. Son oxime fond à 58°, son pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -42°,51$.

2° La *menthone droite*, obtenue par inversion de la précédente sous l'influence de l'acide sulfurique concentré. Elle bout aussi à 208°, son pouvoir rotatoire a été trouvé égal à : + 26°,33 ; + 26°,07 ; + 28°,14, c'est-à-dire sensiblement égal en valeur absolue à celui de l'isomère gauche. Son oxime est faiblement lévogyre $[\alpha]_D = -4°,85$; — 6°,67.

3° L'*isomenthone*, obtenue par oxydation de l'*isomenthol* qui prend lui-même naissance en même temps que le menthol gauche, lorsqu'on réduit soit la menthone droite, soit la menthone gauche.

L'isomenthone est dextrogyre : $[\alpha]_D = +31°,1$.

Falsification. — Le menthol est quelquefois fraudé par addition de sulfate de magnésium, qui existe en cristaux analogues à ceux du menthol. Cette falsification est facile à reconnaître : il suffit d'agiter le produit suspect avec du chloroforme, qui dissout le menthol et non le sulfate de magnésium.

Applications. — Les débouchés du menthol sont assez nombreux, mais sa production est si considérable qu'il est actuellement impossible d'écouler entièrement le produit que le Japon déverse sur les divers marchés.

Indépendamment de ses emplois nombreux en parfumerie et en distillerie (pâtes et eaux dentifrices.

liqueurs, alcoolats), le menthol est utilisé en thérapeutique. On a fait des « crayons antimigraine » qui ont eu un certain succès.

On a fabriqué d'autres spécialités à base de menthol. L'une d'elles consiste à fondre ensemble :

Beurre de cacao	2 parties.
Blanc de baleine	4 —

à incorporer à ce mélange : 1 partie de menthol et 1 partie d'hydrate de chloral, et à couler le tout dans des moules.

Le menthol, en solution alcoolique à 1 p. 7, est employé par application contre les gencives, contre les maux de dents. On en fait aussi usage contre les inflammations des muqueuses de la gorge. M. Fouceray recommande les badigeonnages au menthol dans les cas de pharyngite chronique.

M. Namé préconise le collodion au menthol pour guérir les contusions. Ce produit consiste en un mélange de 3-6 grammes de menthol avec 20-26 grammes de collodion. On nettoie la plaie, on la lave à l'éther et on la badigeonne avec le collodion au menthol.

M. Jousset recommande, contre les maux de tête frontaux, l'usage d'une solution de 5 grammes de menthol et de 2 grammes d'essence de térébenthine dans 100 grammes d'alcool. Toutes les heures on verse une cuillerée à café de cette solution dans une tasse d'eau chaude et on aspire les vapeurs par le nez pendant quelques minutes.

Les vapeurs de menthol sont, d'après M. Saenger, aussi efficaces que la cocaïne contre les congestions de la muqueuse nasale, sans en avoir les inconvénients.

Malgré les nombreux emplois du menthol, les quantités qu'on en importe sont si considérables qu'il est impossible de les écouler. Le tableau suivant, emprunté au *Bulletin semestriel* de Schimmel et Cie, met en évidence l'importance des envois faits par le Japon en 1896 :

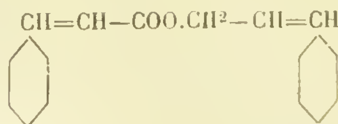
	1er semestre 1896.			2e semestre 1896.	
A Hambourg...	5 850	catties.	....	19 212	catties.
A Londres.....	9 455	—	....	5 927,5	—
A New-York...	4 768	—	....	1 132,5	—
A Bombay.....	1 452	—	....	777	—
A Tacoma......	923	—	....	»	—
Au Havre......	675	—	....	337,5	—
A Hong-Kong..	664	—	....	1 934	—
A Madras......	38	—	....	»	—
En Australie...	»	—	....	90	—
A Colombo.....	»	—	....	46	—
Totaux.....	23 825	catties.	....	29 456,5	catties.

Nous indiquons au moyen d'un graphique les variations de prix subies par le menthol depuis l'année 1881 (fig. 16).

ALCOOL CINNAMIQUE, $C^9H^{10}O$

Jacinthe.

Préparation. — L'alcool cinnamique, ou *styrone*, se trouve à l'état d'éther cinnamique,



dans le styrax liquide et dans le baume du Pérou. Il se trouve aussi, à l'état d'éther acétique, dans l'essence de cannelle de Chine.

On l'obtient en distillant la styracine avec une solution concentrée de soude ou de potasse caustique. On recueille un liquide laiteux qui, saturé par du sel

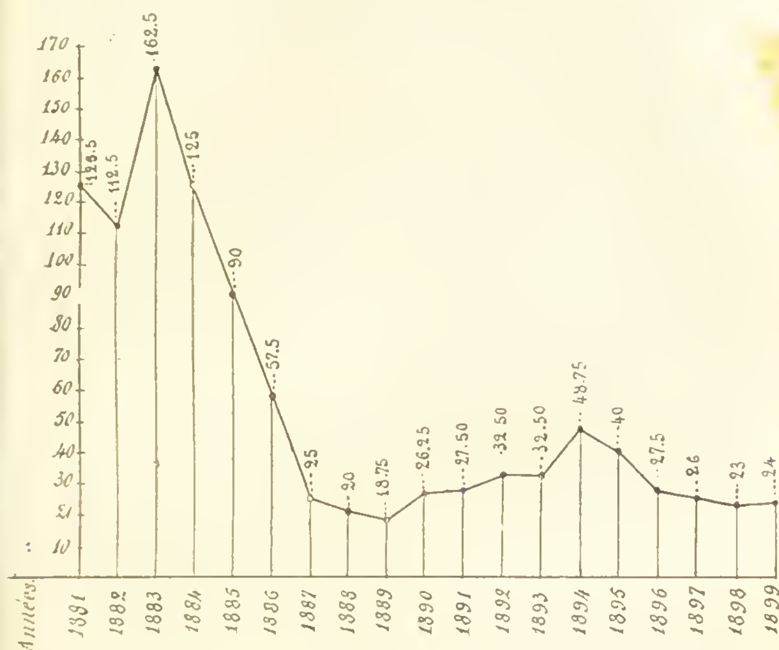


Fig. 16. — Variations de prix du menthol. (Les divisions horizontales indiquent les années, les divisions verticales les prix du kilogramme en francs.)

marin, laisse déposer un produit qui se réunit sous la forme d'une huile se concrétant peu à peu.

Quant à la styracine, on l'extrait de la façon suivante : on épuise plusieurs fois le styrax au moyen d'une solution étendue de soude et l'on filtre chaque fois, on lave ensuite à l'eau chaude et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool (Miller (1)). Tœl (2) distillait le styrax avec

(1) Miller, *Ann. Chem.*, CLXXXVIII, 200.
(2) Tœl, *Ann. Chem.*, LXX, 1.

du carbonate de sodium, lavait à l'eau le résidu résinoïde pour enlever le cinnamate de sodium, desséchait le produit et le mettait en digestion avec de l'alcool froid qui enlevait la majeure partie de la matière colorante; puis il faisait cristalliser la substance dans un mélange d'alcool et d'éther.

Propriétés. — La styrone se présente sous la forme de longues aiguilles fusibles à 33° (Tœl), douées d'une agréable odeur de jacinthe. Elle bout à 250° (Wolf) (1), à 253°,5-254°,5 sous 747mm,3; sa densité est de 1,04017 à 24°,8; de 1,03024 à 36°,1; de 1,00027 à 77°,3 (2). Elle est assez soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Par oxydation, l'alcool cinnamique donne de l'acide cinnamique, une oxydation plus énergique conduit à l'acide benzoïque.

M. Grimaux (3) a obtenu les *bromures* suivants :

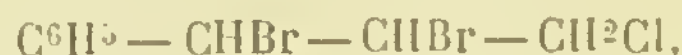
Le dibromure $C^6H^5—CHBr—CHBr—CH^2OH$, fusible à 74°; ce composé prend naissance lorsqu'on fait couler goutte à goutte le brome dans une solution chloroformique de styrone;

Les composés :



$$C^6H^5—CHBr—CHBr—CH^2Br,$$

fusible à 124°,



$$C^6H^5—CHBr—CHBr—CH^2Cl,$$

fusible à 96°,5, et :



$$C^6H^5—CHBr—CHBr—CH^2(CO^2—CH^3),$$

fusible à 85-86°.

(1) Wolf, *Ann. Chem.*, LXXV, 300.
(2) Nasini. Bernheimer, *D. Chem. Ges.*, XV, 84.
(3) Grimaux, *Bull. Soc. Chim.* (2), XX, 120.

L'éther éthylique, $C^9H^9.O.C^2H^5$, s'obtient en traitant par l'éthylate de sodium le chlorure de styryle, C^9H^9Cl, qui prend lui-même naissance par l'action de l'acide chlorhydrique sur la styrone.

L'éther styrylique, $C^9H^9.O.C^9H^9$, est une huile épaisse, plus lourde que l'eau.

ESSENCES DE FRUITS

Les essences de fruits sont toutes des mélanges d'éthers composés dont la préparation ne saurait trouver place ici. Ce qu'il importe d'indiquer, au point de vue de l'industrie qui nous occupe, c'est la composition de ces divers mélanges. Nous nous bornerons donc à reproduire des formules que nous empruntons à M. Piesse (1). Ces formules pourront d'ailleurs subir telles modifications que l'opérateur croira devoir y apporter.

ESSENCE D'ABRICOT

Chloroforme	10 gr.
Butyrate d'éthyle	100 gr.
Valérianate d'éthyle	50 gr.
Salicylate d'éthyle	20 gr.
Butyrate d'amyle	10 gr.
Glycérine	40 gr.
Alcool	1 lit.

ESSENCE D'ANANAS

Chloroforme	10 gr.
Aldéhyde	10 gr.
Butyrate d'éthyle	50 gr.
Butyrate d'amyle	100 gr.
Glycérine	30 gr.
Alcool à 100°	1 lit.

ESSENCE DE BANANE

Éther butyrique et éther amyl-acétique, parties égales que l'on dissout dans environ 5 parties d'alcool.

ESSENCE DE BRUGNON

Extrait de vanille	2 p.
Essence de citron	2 p.
Essence d'ananas	1 p.

ESSENCE DE CERISE

Éther benzoïque	5 p.
Éther acétique	5 p.
Glycérine	3 p.
Éther œnanthique	1 p.
Acide benzoïque	1 p.

(1) Piesse et H. Massignon. *Chimie des parfums.*

ESSENCE DE CITRON

Huile de citron.........	10 p.
Éther acétique..........	10 p.
Acide tartrique.........	10 p.
Glycérine	5 p.
Aldéhyde...............	2 p.
Chloroforme............	1 p.
Éther nitreux	1 p.
Acide succinique	1 p.

ESSENCE DE FRAISE

Éther nitrique.........	10 gr.
Acétate d'amyle........	50 gr.
Formiate d'éthyle......	10 gr.
Butyrate d'éthyle......	50 gr.
Salicylate d'éthyle.....	10 gr.
Acétate d'amyle	30 gr.
Butyrate d'amyle......	20 gr.
Glycérine..............	20 gr.
Alcool à 100°..........	1 lit.

ESSENCE DE FRAMBOISE

Éther nitrique.........	10 gr.
Aldéhyde..............	10 gr.
Acétate d'amyle	50 gr.
Formiate d'éthyle......	10 gr.
Benzoate d'éthyle......	10 gr.
Solution alcoolique saturée à froid d'acide tartrique............	50 gr.
Glycérine	40 gr.
Alcool à 100°..........	1 lit.

ESSENCE DE GROSEILLE

Éther acétique...........	5 p.
Acide tartrique..........	5 p.
Acide benzoïque.........	1 p.
Acide succinique........	1 p.
Éther benzoïque.........	1 p.
Aldéhyde................	1 p.
Acide œnanthique.......	1 p.

ESSENCE DE MELON

Éther sébacylique	10 p.
Éther valérianique	5 p.
Glycérine	3 p.
Éther butyrique........	4 p.
Aldéhyde...............	2 p.
Éther formique.........	1 p.

ESSENCE DE MERISE

Éther benzoïque........	5 p.
Éther acétique	10 p.
Huile de persico (noyaux de pêche)	2 p.
Acide benzoïque	2 p.
Acide oxalique..........	1 p.

ESSENCE DE MÛRE

Teinture de racine d'iris	1 à 8 gouttes.	
Éther acétique...	30	—
Éther butyrique.	60	—

ESSENCE D'ORANGE

Huile d'orange	10 p.
Glycérine	10 p.
Aldéhyde	2 p.
Chloroforme............	2 p.
Éther acétique...	5 p.
Éther benzoïque........	1 p.
Éther formique.........	1 p.
Éther butyrique	1 p.
Éther amylacétique.....	1 p.
Éther méthyl-salicylique.	1 p.
Acide tartrique	1 p.

ESSENCE DE PÊCHE

Éther formique.	5 p.
Éther valérianique.......	5 p.
Éther butyrique.........	5 p.
Éther acétique...........	5 p.
Glycérine	5 p.
Huile de persico.........	5 p.
Aldéhyde	2 p.
Alcool amylique.........	2 p.
Éther sébacylique	1 p.

ESSENCE DE POMME

Chloroforme..........	10 gr.
Éther nitrique........	10 gr.
Aldéhyde..............	20 gr.
Acétate d'éthyle......	10 gr.
Valérianate d'amyle...	100 gr.
Glycérine..............	40 gr.
Alcool à 100°.........	1 lit.

ESSENCE DE POIRE

Éther nitrique	50 gr.
Acétate d'amyle	100 gr.
Glycérine	100 gr.
Alcool à 100°	1 lit.

ESSENCE DE PRUNE

Glycérine	8 p.
Éther acétique	5 p.
Aldéhyde	5 p.
Huile de persico	4 p.
Éther butyrique	2 p.
Éther formique	1 p.

ESSENCE DE RAISIN

Éther œnanthique	10 p.
Glycérine	10 p.
Acide tartrique	5 p.
Acide succinique	3 p.
Aldéhyde	2 p.
Chloroforme	2 p.
Éther formique	2 p.
Éther méthyl-salicylique	1 p.

ÉTHERS ŒNANTHYLIQUE ET ŒNANTHIQUE

Essence de cognac, essence de marc de raisin.

Les essences artificielles de cognac ne sont autre chose que les éthers éthyliques de l'acide œnanthylique, $C^7H^{14}O^2$, et de l'acide pélargonique, $C^9H^{18}O^2$. Toutefois, les produits qu'on rencontre dans le commerce sont des mélanges généralement très complexes des éthers éthyliques d'un certain nombre d'acides.

Occupons-nous tout d'abord de l'*acide œnanthylique* ou acide heptylique normal. On l'obtient par oxydation au moyen de l'acide nitrique des matières grasses en général et, en particulier, du suif, de l'acide oléique, de la cire, du blanc de baleine, de l'huile de ricin (1). Bussy (2) le préparait en distillant l'œnanthol (aldéhyde œnanthylique) avec de l'acide nitrique étendu de son volume d'eau. C'est une huile incolore bouillant à 223-224°, de densité 0,9208. Son odeur est agréable.

L'*œnanthylate d'éthyle* possède l'arome du cognac. On l'obtient en dissolvant l'acide œnanthylique dans l'alcool

(1) Tilley, *Ann. Chem.*, XXXIX, 160.
(2) Bussy, *Journ. de Pharm.* (3), VIII, 321.

absolu et en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique à travers la solution. On neutralise ensuite le produit par le carbonate de sodium.

L'*acide pélargonique* prend naissance lorsqu'on oxyde la méthylnonylcétone. La méthylnonylcétone se trouve dans l'essence de rue, d'où on la retire par distillation fractionnée en recueillant la portion bouillant vers 225-235°.

L'oxydation s'effectue au moyen de l'acide nitrique étendu de son volume d'eau, en ayant soin de chauffer légèrement tout d'abord, car la réaction est très vive : lorsqu'elle s'est calmée, on porte le mélange à l'ébullition.

L'acide pélargonique, $CH^3—(CH^2)^7—CO^2H$, est une huile bouillant sans altération à 260°. On le rencontre à l'état d'éther dans les essences de pélargonium. Soumis à l'action d'un mélange réfrigérant, il cristallise pour fondre à + 10°.

Le *pélargonate d'éthyle* s'obtient en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans une solution alcoolique d'acide pélargonique. On lave le produit au carbonate de sodium, on le sèche et le rectifie.

C'est une huile incolore bouillant à 216-218° et possédant un arome agréable. On l'emploie pour aromatiser les cognacs.

BENZOATES DE MÉTHYLE ET D'ÉTHYLE

Essence de Niobé.

Les benzoates de méthyle et d'éthyle sont deux substances à odeurs agréables qu'on emploie quelquefois

en pharmacie. Indiquons préalablement les divers modes d'obtention de l'acide benzoïque.

Acide benzoïque. — L'acide benzoïque, $C^6H^5.CO^2H$, peut s'obtenir au moyen du benjoin, par sublimation : on place le benjoin dans une capsule recouverte d'une feuille de papier buvard collée sur les bords et surmontée d'un chapeau conique en carton (fig. 17). On chauffe modérément au bain de sable pendant trois à quatre heures. L'acide benzoïque en vapeur traverse les pores du papier buvard et vient se condenser sur les parois du cône en carton. Les matières résineuses, au contraire, ne peuvent passer à travers la feuille de papier.

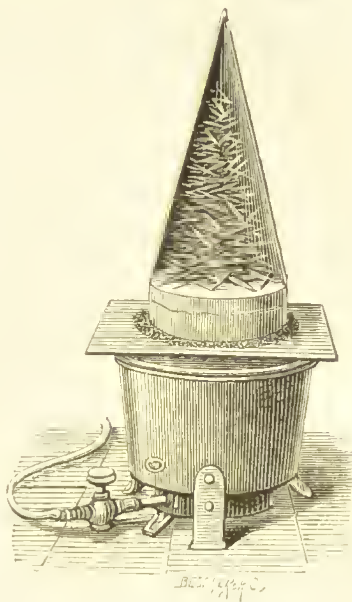


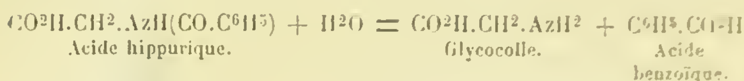
Fig. 17. — Sublimation de l'acide benzoïque.

Cette méthode ne permet pas d'extraire la totalité de l'acide benzoïque du benjoin. Il vaut mieux opérer de la façon suivante :

On réduit le benjoin en poudre et on le fait bouillir pendant quelques heures avec un lait de chaux ; on filtre, on concentre la liqueur et l'on précipite finalement l'acide benzoïque par l'acide chlorhydrique. Le produit ainsi isolé peut être purifié soit par sublimation, soit par cristallisation dans l'eau bouillante.

Industriellement, on peut préparer l'acide benzoïque

au moyen de l'acide hippurique extrait de l'urine des herbivores. On additionne l'urine de 10 p. 100 de sel marin, l'acide hippurique se précipite qu'on reçoit sur des filtres en laine. L'acide hippurique ainsi isolé, soumis à l'ébullition avec l'acide chlorhydrique, se dédouble d'après l'équation :



$$CO^2H.CH^2.AzH(CO.C^6H^5) + H^2O = CO^2H.CH^2.AzH^2 + C^6H^5.CO^2H$$

Acide hippurique. — Glycocolle. — Acide benzoïque.

Le glycocolle reste en dissolution, tandis que l'acide benzoïque se précipite. Il suffit de le recueillir et de le purifier par l'eau bouillante.

Enfin, MM. Grimaux et Lauth obtiennent l'acide benzoïque en oxydant le chlorure de benzyle, $C^6H^5.CH^2Cl$, par ébullition avec l'acide nitrique.

L'acide benzoïque se présente sous la forme d'aiguilles ou de lames incolores, fusibles à 120-121°, sublimables à 145° et bouillant à 239°.

Benzoate de méthyle. — On obtient le benzoate de méthyle, $C^6H^5—COO—CH^3$, en distillant 2 parties d'acide benzoïque, 2 parties d'acide sulfurique, 1 partie d'alcool méthylique et précipitant par l'eau le produit de la distillation.

On peut aussi le préparer en saturant d'acide chlorhydrique une solution d'acide benzoïque dans l'alcool méthylique.

C'est une huile incolore bouillant à 198°,5, douée d'une odeur balsamique agréable.

Benzoate d'éthyle. — Pour le préparer on distille un mélange de 4 parties d'alcool ordinaire, 2 parties d'acide benzoïque et 1 partie d'acide chlorhydrique concentré ; on peut éthérifier la presque totalité de

l'acide benzoïque en cohobant le produit plusieurs fois : on change de récipient dès que le liquide qui passe se trouble par l'addition d'eau. On purifie le produit par des lavages à l'eau et au carbonate de sodium, puis par rectification.

Plus simplement, on sature d'acide chlorhydrique une solution d'acide benzoïque dans l'alcool ordinaire.

Le benzoate d'éthyle est incolore, possède une odeur aromatique très agréable et distille à 209° sans altération.

CINNAMATE DE MÉTHYLE

Indiquons les principaux modes de préparation de l'acide cinnamique ; nous étudierons ensuite l'éther méthylique de cet acide.

Acide cinnamique. — On peut obtenir l'acide cinnamique, $C^6H^5-CH=CH-CO^2H$, soit par l'action de l'acétate de sodium sur le chlorure de benzylidène, $C^6H^5-CHCl^2$, soit par l'action de l'aldéhyde benzylique sur l'acétate d'éthyle en présence de l'éthylate de sodium (ce procédé fournit directement le cinnamate d'éthyle), soit par l'action de l'aldéhyde benzylique sur le chlorure d'acétyle en présence de l'acétate de sodium, soit enfin en traitant l'aldéhyde benzylique par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium.

1° *Action de l'acétate de sodium sur le chlorure de benzylidène.* — L'acétate de sodium fondu, dont on fait usage dans cette préparation, se prépare industriellement de la façon suivante : dans une chaudière en fonte on chauffe de l'acétate de sodium jusqu'à fusion en ayant soin d'agiter constamment la masse au moyen

d'un agitateur mécanique, pour éviter l'inflammation On laisse ensuite refroidir en continuant à agiter ; on obtient une poudre grossière qui n'est autre chose que l'acétate de sodium fondu.

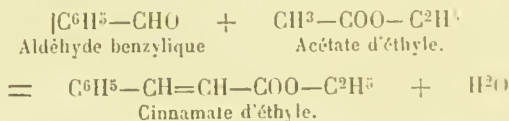
Pour préparer l'acide cinnamique, on chauffe progressivement, jusque vers 220°, pendant vingt-quatre heures, un mélange de :

Chlorure de benzylidène..	1 partie.
Acétate de sodium	2,5 parties.

On sature ensuite par la soude le produit de la réaction et l'on entraîne par un courant de vapeur d'eau les substances volatiles qui n'ont pas réagi, on filtre et précipite par l'acide chlorhydrique le liquide filtré. L'acide cinnamique se sépare, on le filtre, le lave et le sèche.

De la liqueur mère on régénère l'acide acétique.

2° *Condensation de l'éthylate de sodium et de l'aldéhyde benzylique en présence de l'acétate d'éthyle.* — Cette méthode fournit directement le cinnamate d'éthyle ; elle est basée sur la réaction suivante (1) :



$$C^6H^5{-}CHO + CH^3{-}COO{-}C^2H^5$$

Aldéhyde benzylique — Acétate d'éthyle.

$$= C^6H^5{-}CH{=}CH{-}COO{-}C^2H^5 + H^2O$$

Cinnamate d'éthyle.

Voici un bon mode opératoire :

On ajoute du sodium en fils à un excès d'acétate d'éthyle pur, exempt d'alcool et refroidi avec de la glace ; on verse ensuite, pour chaque atome de sodium employé, une molécule d'aldéhyde benzylique. Lorsque

(1) Claisen, *D. Chem. Ges.*, XXIII, 976.

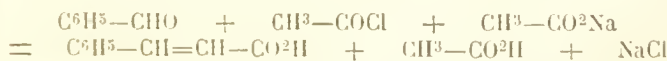
le sodium est entièrement dissous, on laisse reposer pendant quelque temps, on sature par l'acide acétique cristallisable et on précipite par l'eau ; on décante la couche supérieure et on la lave avec une solution de carbonate de sodium, puis on la sèche sur du chlorure de calcium.

On distille l'acétate d'éthyle en excès et l'on fractionne le résidu qui passe entièrement entre 260 et 270° et fournit, par saponification, l'acide cinnamique fusible à 132-133°.

Avec 100 parties d'aldéhyde benzylique on obtient ainsi 100-110 parties d'acide cinnamique.

Ce procédé a été breveté par MM. Meister Lucius et Brüning en vue de la préparation du cinnamate d'éthyle devant servir à la fabrication de l'indigotine artificielle.

3° *Action du chlorure d'acétyle sur l'aldéhyde benzylique en présence de l'acétate de sodium.* — En chauffant pendant vingt-quatre heures au réfrigérant ascendant, 1 molécule de chlorure d'acétyle et 3 molécules d'acétate de sodium fondu, on obtient de l'aldéhyde cinnamique. Le rendement est théorique. L'équation qui rend compte de la réaction est la suivante (1) :



$$C^6H^5{-}CHO \quad + \quad CH^3{-}COCl \quad + \quad CH^3{-}CO^2Na$$
$$= \quad C^6H^5{-}CH{=}CH{-}CO^2H \quad + \quad CH^3{-}CO^2H \quad + \quad NaCl$$

4° *Action de l'anhydride acétique sur l'aldéhyde benzylique en présence de l'acétate de sodium.* — On chauffe à 180° au bain d'huile, pendant dix heures environ, 2 parties d'aldéhyde benzylique, 1 partie d'acétate de sodium fondu, 3 parties d'anhydride acétique. On

(1) Edeleano et Budischteano, *Bull. Soc. chim.* (3), III, 191.

ajoute ensuite 20 parties d'eau bouillante et l'on entraîne par la vapeur d'eau l'aldéhyde en excès. On additionne le résidu de carbonate de sodium sec, on filtre la liqueur bouillante et on y ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à sursaturation. On obtient ainsi un précipité d'acide cinnamique sous la forme de paillettes grisâtres qu'on essore et purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

Le rendement est d'environ 60 p. 100 de l'aldéhyde benzoïque employée.

L'acide cinnamique cristallise en aiguilles blanches fusibles à 133°. Il est soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool, presque insoluble dans l'eau froide et dans l'éther de pétrole. Son odeur est assez agréable.

Cinnamate de méthyle. — Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, on fait arriver un courant d'acide chlorhydrique sec et on chauffe en même temps, au bain-marie, 1 partie d'acide cinnamique et 2 parties d'alcool méthylique pur. On continue l'opération jusqu'à saturation, c'est-à-dire jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique se dégage par l'orifice supérieur du réfrigérant.

On laisse refroidir, on verse le contenu du ballon dans 20 parties d'eau froide et on extrait le cinnamate de méthyle au moyen de l'éther. La solution éthérée est séchée sur du chlorure de calcium, puis distillée. La fraction 250-265° cristallise par refroidissement. On purifie le cinnamate de méthyle ainsi obtenu par un nouveau fractionnement.

Ce corps se présente sous la forme de paillettes cireuses fusibles à 35-36° et bouillant vers 263°. Son odeur est agréable, aussi l'emploie-t-on en parfumerie.

Le cinnamate d'éthyle est également odorant.

SALICYLATE DE MÉTHYLE

Essence de Wintergreen artificielle.

Acide salicylique. — Les modes de formation de l'acide salicylique, $C^6H^4 \left< \begin{array}{l} CO^2H \;(1) \\ OH \;(2) \end{array} \right.$, ou acide o-oxybenzoïque, sont assez nombreux, mais la vraie préparation industrielle de ce corps consiste à traiter le phénol sodé par le gaz carbonique.

On dissout le phénol dans la quantité théorique de lessive de soude concentrée. On dessèche le produit pâteux obtenu et, alors qu'il est encore chaud, on l'introduit dans une cornue en fer chauffée et traversée par un courant de gaz carbonique. Il se forme d'abord le sel de sodium de l'acide salicylique, $C^6H^4 \left< \begin{array}{l} CO^2Na \\ OH \end{array} \right.$, qui, réagissant sur le phénol sodé, met le phénol en liberté. Lorsque la température 220-230° est atteinte et qu'il ne distille plus de phénol, on reprend le produit par l'eau et l'on met l'acide salicylique en liberté par addition d'acide chlorhydrique.

Il est préférable de placer le phénol sodé sur des toiles métalliques à l'intérieur d'une étuve chauffée et de faire passer au travers un courant de gaz carbonique.

On peut aussi, et l'on évite ainsi la formation de salicylate sodique et le dégagement de phénol, placer le phénol sodé sec dans un autoclave et faire arriver la quantité théorique de gaz carbonique, sous pression. En chauffant à 120-130° pendant quelques heures, reprenant par l'eau et ajoutant de l'acide chlorhy-

drique, on obtient l'acide salicylique qu'on purifie par cristallisation.

L'acide salicylique est employé comme antiseptique. Il sert aussi à la préparation du salicylate de méthyle ou essence de Wintergreen dont on fait usage pour combattre les douleurs rhumatismales. Le salicylate de phényle, encore appelé *salol*, est très usité comme antiseptique.

Salicylate de méthyle. — Il est extrêmement répandu dans la nature.

Le salicylate de méthyle artificiel est recommandé contre les rhumatismes, de préférence à l'essence de Wintergreen naturelle qui, d'après M. Vidal (1), donnerait souvent lieu à des irritations de la peau et même à des éruptions.

Pour extraire le salicylate de méthyle, il suffit d'agiter l'essence de Wintergreen avec une lessive alcaline, dans laquelle il se dissout. On peut aussi l'isoler par distillation fractionnée.

Cahours (2) le préparait en soumettant à la distillation un mélange de 2 parties d'acide salicylique, 2 parties d'alcool méthylique absolu et 1 partie d'acide sulfurique à 66°.

Cet éther prend aussi naissance lorsqu'on traite le chlorure de salicyle par l'alcool méthylique (3).

C'est un liquide doué d'une odeur agréable. Il bout à 224° (corr.) et a pour densité 1,1969 à 0°, 1,1819 à 16° (4). M. Schreiner (5) indique comme point

(1) Vidal, *Pharm. Journ. Transact.* (4), V, 459.
(2) Cahours, *Ann. Chim. Phys.* (3), X, 327; XXVII, 5.
(3) Gerhardt, *Ann. Chim. Phys.* (3), X, 360.
(4) Kopp, *Ann. Chem.*, XCIV, 301.
(5) Schreiner, *Ann. Chem.*, CXCVII, 17.

d'ébullition 217° sous 730 millimètres de pression.

Sa formule est la suivante : $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO^2.CH^3 & (1)\\ OH & (2)\end{matrix}\right.$

On peut doser le salicylate de méthyle par le procédé de saponification indiqué au commencement du chapitre.

Salicylate d'éthyle. — On l'obtient en soumettant à la distillation un mélange de 2 parties d'alcool absolu, 1 partie et demie d'acide salicylique et 1 partie d'acide sulfurique à 66°. On recueille tout d'abord de l'alcool, puis un mélange d'alcool et d'acide salicylique, enfin les dernières portions renferment la plus forte proportion de salicylate d'éthyle. Il faut arrêter la distillation lorsqu'on remarque le dégagement de l'acide sulfureux. On lave le produit avec de l'eau légèrement ammoniacale, on le sèche sur du chlorure de calcium et on le rectifie (Cahours).

En versant peu à peu de l'alcool absolu sur du chlorure de salicyle, le mélange s'échauffe considérablement en dégageant d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique. Quand la réaction s'est calmée, on distille le produit, en recueillant à part les portions qui passent vers 225°. Dès que le résidu commence à se boursoufler on arrête la distillation.

Le salicylate d'éthyle est un liquide incolore plus lourd que l'eau, bouillant à 230°. Son odeur est très agréable.

CHAPITRE III

PHÉNOLS ET ÉTHERS DE PHÉNOLS

Nous étudierons dans ce chapitre :

1° Le *thymol*, qui est surtout employé en médecine.

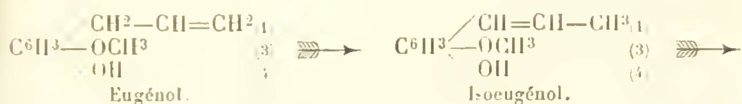
2° Une série de composés à groupement latéral C^3H^5 pouvant être groupés deux à deux de façon que chaque groupe renferme un phénol ou un éther de phénol possédant une chaîne allylique $—CH^2—CH=CH^2$ et l'isomère à chaîne propénylique $—CH=CH—CH^3$:

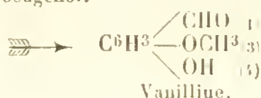
Composés allyliques.		Composés propényliques.
Eugénol	 ⟶	*Isoeugénol* (*Œuillet*).
Estragol	 ⟶	*Isoestragol* ou *Anéthol*.
Safrol	 ⟶	*Isosafrol*.

Les combinaisons à chaîne allylique sont plus répandues dans la nature que celles à chaîne propénylique. Ainsi, les trois corps de la première catégorie peuvent être extraits des huiles essentielles tandis que, parmi ceux de la deuxième catégorie, seul l'anéthol existe à l'état naturel. Or, ainsi que nous allons le voir, l'importance capitale de ces corps réside dans la possibilité de les transformer, par oxydation de la chaîne latérale C^3H^5, en aldéhydes qui constituent de véritables parfums : *vanilline*, *aldéhyde anisique* (*aubépine*), *pipéronal* (*héliotropine*). Mais on sait que les corps non saturés s'oxydent facilement avec rupture de leurs molécules à l'endroit de la double liaison ; il en résulte

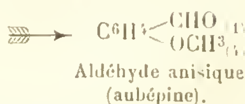
que la transformation du groupement C^3H^5 en groupement aldéhydique CHO s'effectuera plus facilement sur un corps à chaîne propénylique que sur un corps à chaîne allylique. Ces derniers étant précisément ceux qui existent le plus fréquemment à l'état naturel, il y aura lieu d'apprendre à les transformer en leurs isomères propényliques.

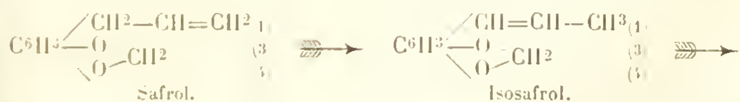
Indiquons les relations qui existent entre les formules de structure des phénols et dérivés phénoliques dont nous venons de parler et celles des aldéhydes auxquelles ils donnent naissance, aldéhydes dont nous aurons à nous occuper plus loin :

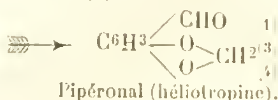












3° *L'éther méthylique* (*néroline*) et *l'éther éthylique du β-naphtol* (*yara-yara*).

Les corps que nous étudierons dans ce chapitre

n'ont, pour la plupart, de l'importance que comme matières premières devant servir à la préparation d'aldéhydes aromatiques; aussi n'écrirons-nous que d'une façon très sommaire l'histoire de ces corps, par contre, nous insisterons sur leur extraction ou leur préparation.

Identification des phénols et des éthers phénoliques.

Phénols. — Comme phénols, nous n'aurons à nous occuper ici que du thymol, de l'eugénol et de l'isoeugénol. Pour identifier ces corps, on commence par les isoler des composés auxquels ils sont mélangés en les dissolvant dans une lessive de potasse ou de soude à 10-20 p. 100. On lave à l'éther la solution alcaline, puis on remet le phénol en liberté par addition d'un acide dilué, enfin on rectifie.

S'agit-il d'un produit bouillant aux environs de 230-240° et répondant à la formule $C^{10}H^{14}O$, ce produit peut être soit le *thymol*, soit le *carvacrol*, soit enfin, ce qui arrive assez fréquemment, un mélange des deux corps.

Le thymol bout à 231°,8, cristallise dans l'acide acétique cristallisable et fond aux environs de 50°. On peut l'identifier au moyen de l'acide o-thymotique fusible à 123°, qui en dérive et dont nous indiquerons plus loin le mode de préparation. Si le phénol ne cristallise pas et distille à 236-237°, il y aura lieu d'essayer de l'identifier avec le carvacrol, dont nous n'aurons pas à nous occuper ici.

Lorsque le phénol bout à 245-250°, possède l'odeur

de girofle, donne un dérivé benzoylé fusible à 70-71° et se transforme, par ébullition avec la potasse alcoolique, en un produit ne bouillant plus qu'à 264°, c'est-à-dire environ 16 degrés plus haut, il s'agit de l'*eugénol*.

Quant à l'*isoeugénol*, il bout à 264°, possède une odeur rappelant à la fois celle du girofle et de l'œillet, donne un dérivé benzoylé fusible à 103-104°.

Éthers phénoliques. — Nous apprendrons à caractériser : l'*estragol* et l'*isoestragol* ou *anéthol*, le *safrol* et l'*isosafrol*, l'*éther méthylique* et l'*éther éthylique du β-naphtol*.

D'une manière générale, les éthers méthyliques de phénols, traités par l'acide iodhydrique, donnent de l'iodure de méthyle. C'est du reste sur cette réaction qu'est basé le dosage de ces corps.

L'*estragol* bout à 215-216° (Grimaux). Chauffé pendant vingt-quatre heures au bain-marie avec trois fois son volume d'une solution alcoolique saturée de potasse, il se transforme en anéthol qui, après compression et cristallisation dans l'éther de pétrole, fond à 22°,5 lorsqu'il est suffisamment pur et, en général, vers 21°; l'anéthol formé bout à 232-233°, c'est-à-dire environ 16 degrés plus haut que l'estragol.

Quant à l'*anéthol*, il se reconnaît à son odeur, à sa saveur d'anis, à ses constantes physiques, que nous venons d'indiquer, à ses produits d'oxydation.

Le *safrol* bout à 232° et fond à 8°. On l'identifie en le transformant en son isomère l'isosafrol bouillant environ 16 degrés plus haut et en dérivé pentabromé fusible à 169-170°.

Son isomère l'*isosafrol* bout à 246-248° et se trans-

forme en pipéronal par oxydation au moyen du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique.

On reconnaît l'*éther méthylique du β-naphtol* à son odeur forte et tout à fait caractéristique. Il se présente sous la forme de feuillets fusibles à 70° selon M. Marchetti, à 72° d'après M. Stædel.

L'*éther éthylique du β-naphtol* possède, lui aussi, une odeur très pénétrante. Il est en lames nacrées fusibles à 36-37°.

Dosage des phénols.
Indices de méthoxyle et d'éthoxyle.

Dosage des phénols. — D'une manière générale, pour doser les phénols on agite 10 centimètres cubes du produit à examiner avec une solution de potasse à 10 p. 100 dans une fiole de 100 centimètres cubes de capacité dont le col est divisé, dans un intervalle de 10 centimètres cubes, en centimètres cubes et dixièmes de centimètre cube (fig. 18). Le composé phénolique se dissout. On ajoute ensuite une solution de potasse au même titre, chaude, de façon à amener la couche de produit non phénolique dans l'échelle des graduations. On laisse l'émulsion se résoudre complètement, ce qui est souvent assez long, et on lit la diminution de volume.

On peut aussi opérer sur un poids déterminé de produit, extraire au moyen de l'éther la partie non dissoute dans la lessive alcaline et évaporer rapidement l'éther au bain-marie, jusqu'à poids constant, dans une capsule tarée. En retranchant du poids du produit employé le poids du résidu, on obtient le poids de la portion phénolique.

Qu'on emploie l'un ou l'autre de ces procédés, on n'obtient que des résultats approximatifs ; aussi, lorsqu'on désire effectuer des déterminations précises, devra-t-on faire usage des méthodes spécialement applicables, l'une au thymol, l'autre à l'eugénol, que nous allons indiquer.



Fig. 18. — Fiole à col gradué pour le dosage des phénols.

Méthode de MM. Messinger et Wortmann, perfectionnée par MM. Kremers et Schreiner, pour le dosage du thymol. — La méthode consiste à précipiter par l'iode, à l'état de combinaison iodée, le thymol de sa solution alcaline, puis à aciduler la liqueur et à titrer l'iode en excès au moyen de l'hyposulfite de sodium.

L'équation suivante :



$$C^{10}H^{14}O + 4I + 2NaOH = C^{10}H^{12}I^{2}O + 2NaI + 2H^{2}O$$

montre que 1 molécule de thymol exige 4 atomes d'iode. On déduit donc de la quantité d'iode absorbée la proportion de thymol mise en jeu.

5 centimètres cubes du produit à analyser sont pesés dans une burette bouchée à l'émeri, divisée en dixièmes de centimètre cube et tarée. Soit p leur poids. On ajoute ensuite 5 centimètres cubes d'éther de pétrole

et une lessive de soude à 5 p. 100. On agite le mélange et on l'abandonne à lui-même jusqu'à ce que toute émulsion ait disparu. On fait ensuite couler la liqueur alcaline dans une fiole jaugée de 100 centimètres cubes (ou de 200 centimètres cubes) ; on recommence l'épuisement à la soude, et ainsi de suite jusqu'à ce que le volume de l'essence ne diminue plus. Le contenu de la fiole est alors complété à 100 centimètres cubes (ou si c'est nécessaire, à 200 centimètres cubes) par addition de la même solution de soude.

A l'aide d'une pipette à deux traits, on prélève 10 centimètres cubes de cette solution qu'on place dans une fiole de 500 centimètres cubes et qu'on additionne d'un léger excès d'une solution décinormale d'iode. Le thymol se sépare à l'état de combinaison iodée rouge. Il est nécessaire de vérifier que la précipitation du phénol est complète en prélevant quelques gouttes de liquide dans un tube à essai et ajoutant un peu d'acide chlorhydrique ; si l'iode est bien en excès, la liqueur conserve la couleur brune de ce corps ; dans le cas contraire, elle prend un aspect laiteux dû au thymol précipité.

Cela fait, on acidule avec de l'acide chlorhydrique dilué, on complète à 500 centimètres cubes avec de l'eau distillée et on filtre. On prélève 100 centimètres cubes de la liqueur filtrée et on y titre l'iode en excès au moyen d'une solution décinormale d'hyposulfite de sodium.

Soit n le nombre de centimètres cubes d'iode employés, n' le nombre de centimètres cubes d'hyposulfite. Il aura été utilisé $n-5\,n'$ centimètres cubes d'iode pour précipiter le thymol contenu dans le

poids $\frac{p}{10}$ de produit. On déduit de ces résultats et de l'équation écrite plus haut la formule donnant la proportion de thymol contenue dans 100 parties du produit analysé :

$$\frac{3,75\,(n-5\,n')}{p}$$

Méthode de M. Thoms pour le dosage de l'eugénol. — Pour doser exactement l'eugénol on opère de la façon suivante :

On traite 5 grammes du produit à analyser par 20 grammes de solution de soude à 15 p. 100 et on agite vigoureusement le mélange avec 6 grammes de chlorure de benzoyle, en ayant soin de refroidir énergiquement. Il se forme du benzoyleugénol et, au bout de quelques minutes, la réaction est terminée. On ajoute alors 50 centimètres cubes d'eau et on chauffe la masse jusqu'à fusion du benzoyleugénol formé ; on refroidit à nouveau, on filtre et on lave une seconde fois avec 50 centimètres cubes d'eau le produit cristallisé, en le chauffant au bain-marie pour le fondre. Cela fait, on laisse refroidir, on filtre et on effectue un nouveau lavage avec 50 centimètres cubes d'eau, lavage qui élimine les dernières traces de soude et de sel de sodium.

Il s'agit maintenant d'éliminer la portion non phénolique du produit. Pour cela, on traite le mélange de benzoyleugénol et de substances non phénoliques par 25 centimètres cubes d'alcool à 90° ; on chauffe au bain-marie dans un vase de Bohême en agitant jusqu'à ce que le benzoyleugénol se sépare sous la forme de petits cristaux. On refroidit alors à 17° et on reçoit le préci-

pité cristallin sur un filtre taré de 9 centimètres environ de diamètre. Le liquide filtré est recueilli dans une éprouvette graduée où il occupe généralement 20 centimètres cubes environ. Les cristaux sont lavés sur le filtre avec autant d'alcool à 90° qu'il en faut pour que le liquide de l'éprouvette occupe 25 centimètres cubes. On soumet alors le précipité à la dessiccation dans une étuve, à la température de 101°, jusqu'à poids constant. Le poids du précipité, augmenté de 0gr,55, c'est-à-dire de la quantité de benzoyleugénol restée en solution dans 25 centimètres cubes d'alcool à 90° à la température de 17°, représente le poids du benzoyleugénol formé ; on en déduit le poids de l'eugénol, sachant que 268 grammes de benzoyleugénol correspondent à 164 grammes d'eugénol.

Cette méthode de dosage de l'eugénol donne des erreurs inférieures ou au plus égales à 1 p. 100.

Dosage des éthers phénoliques. Indices de méthoxyle et d'éthoxyle. — L'indice de méthoxyle ou d'éthoxyle d'un corps est le poids, exprimé en milligrammes, des groupements méthoxyliques OCH^3 ou éthoxyliques OC^2H^5 contenus dans 1 gramme de ce corps. On déduit facilement, de l'indice de méthoxyle d'une substance, la teneur de cette substance en un composé renfermant, dans chaque molécule, un nombre connu de groupements méthoxyliques.

Nous décrirons, pour la détermination de cet indice, la méthode de M. Zeisel perfectionnée par MM. Benedikt et Grüssner (1). Elle consiste à traiter la substance à analyser par de l'acide iodhydrique de façon à obte-

(1) Benedikt et Grüssner, *Chem. Zeit.*, XIII, 14.

nir de l'iodure de méthyle, à recevoir l'iodure de méthyle dans une solution alcoolique de nitrate d'ar-

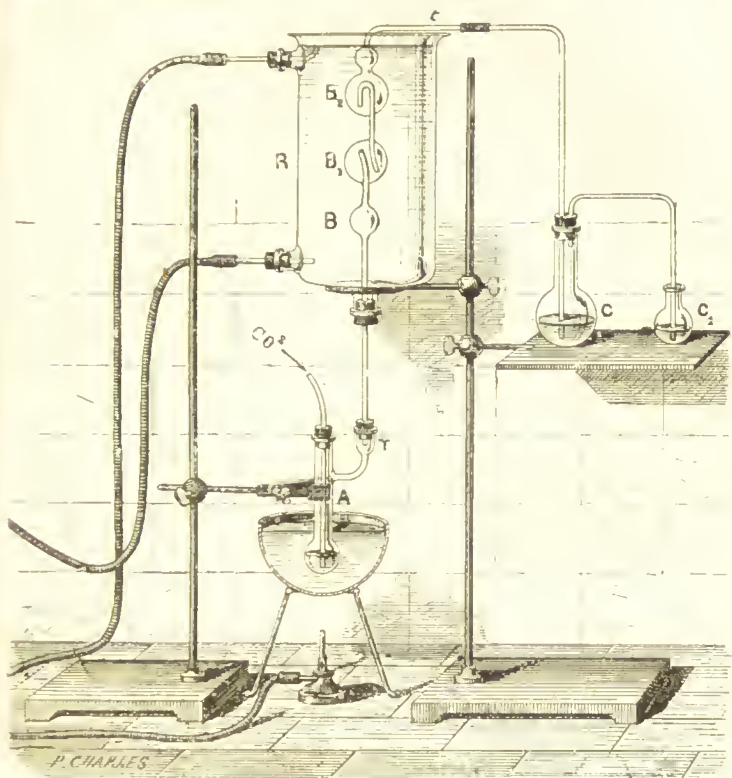


Fig. 19. — Appareil pour le dosage des éthers de phénol.

gent, et à peser l'iodure d'argent formé. A chaque molécule d'iodure d'argent correspond un groupement méthoxylique.

Un ballon A, fig. 19, est relié à un appareil producteur d'acide carbonique réglé de façon à ne produire qu'un courant très lent de gaz. Ce ballon est placé dans un bain de glycérine.

Par une tubulure latérale T il est relié à un appareil

à boules B B_1 B_2, dont la première a une capacité de 30 centimètres cubes environ, les deux autres de 80-100 centimètres cubes. Le système des boules est entouré d'un réfrigérant à niveau constant.

La boule B_2 communique, par l'intermédiaire d'une ampoule, puis d'un tube *t* deux fois recourbé à angle droit, avec un système de ballons C C_1 renfermant le liquide absorbant.

Dans un ballon à distillation de 150 centimètres cubes environ, on place 0gr,5 de phosphore rouge en poudre fine et on ajoute un peu d'eau. Ce ballon est relié avec le tube *t* au moyen d'un bouchon joignant mal, de façon qu'il puisse être remonté ou abaissé le long du tube. En soufflant dans le ballon on fait monter son contenu dans les deux boules B_2 et B_1, jusqu'à ce que la boule B_1 soit remplie à moitié; on lave alors le tube *t* avec de l'eau qu'on y fait circuler en soufflant et aspirant alternativement.

Le ballon C a une capacité de 120 centimètres cubes environ. On y met 5 centimètres cubes d'une solution à 40 p. 100 de nitrate d'argent et 50 centimètres cubes d'alcool à 95° (ne renfermant pas d'alcools supérieurs). Le ballon C_1 contient 1 centimètre cube de solution de nitrate d'argent et 10 centimètres cubes d'alcool.

Dans le ballon A on pèse 0gr,2 — 0gr,3 d'essence et on y ajoute 10 centimètres cubes d'acide iodhydrique de densité 1,70.

On le fixe ensuite au tube qui le réunit à l'appareil que nous venons de décrire, et on y fait arriver un courant très lent d'acide carbonique. On le chauffe au bain de glycérine. Dans le réfrigérant R circule de l'eau maintenue à une température convenable par un

système de chauffage. Les vapeurs qui se dégagent du ballon A, balayées par l'acide carbonique, arrivent dans la boule B où l'acide iodhydrique se condense avec l'eau, tandis que l'iode, s'il s'en produit assez abondamment, se dépose sous la forme de cristaux.

Dans la boule B_1 arrivent les vapeurs d'iodure de méthyle, mélangées d'un peu d'iode, et viennent s'y laver ainsi que dans B_2, puis passent dans le ballon C où elles réagissent sur le nitrate d'argent pour donner un précipité blanc d'iodure.

Après qu'on a fait passer pendant une ou deux heures l'acide carbonique, le liquide qui se trouve au-dessus du précipité est tout à fait limpide ; on retire alors les deux ballons C et C_1, ainsi que le ballon A, et on rassemble, en faisant usage du ballon laveur ou bien d'une barbe de plume, les petites parcelles de précipité qui adhèrent aux parois intérieures du tube *t*.

Le contenu du ballon laveur, dans lequel on a ainsi entraîné un peu de matière, est versé dans un vase de 100 centimètres cubes. La solution alcoolique contenue dans les ballons C et C_1 est séparée du précipité par décantation et recueillie dans un vase de 500 centimètres cubes. On agite deux ou trois fois avec 30 centimètres cubes d'eau et, après un court repos, on décante encore le liquide. On fait passer l'iodure d'argent dans un vase plus petit, on l'additionne de 20 centimètres cubes d'acide nitrique et on chauffe.

On étend à 300 centimètres cubes environ le liquide alcoolique contenu dans le vase de 500 centimètres cubes et on l'additionne de quelques gouttes d'acide nitrique, on chasse l'alcool par évaporation et on étend

encore la liqueur à 300 centimètres cubes avec de l'eau chaude.

Finalement, on rassemble tous les précipités d'iodure d'argent sur un filtre taré, on sèche à 120° et on pèse.

S'il s'agissait de déterminer l'indice d'éthoxyle, il faudrait amener à 70° la température du réfrigérant R. Cette méthode n'est évidemment applicable qu'à des produits exempts d'alcools.

Extraction des phénols.

D'une manière générale, pour extraire les phénols on s'appuie sur leur propriété de se dissoudre dans les lessives alcalines.

On agite le produit contenant le phénol avec une solution aqueuse de potasse ou de soude caustique à 10-20 p. 100. On ajoute ensuite un peu d'eau chaude pour faciliter la séparation de la portion non phénolique qu'on extrait au moyen de l'éther.

Le phénol est alors remis en liberté par addition d'une solution étendue d'acide chlorhydrique. Il y a souvent intérêt à ne verser l'acide que par petites quantités pour éviter un échauffement trop considérable et même d'opérer en présence de la glace.

On extrait au moyen de l'éther le phénol régénéré et on le rectifie, ou le fait cristalliser selon les cas.

Préparation des éthers phénoliques.

Quelques-uns des éthers phénoliques que nous avons à étudier ici existent tout formés dans les huiles

essentielles, d'où on les extrait par distillation fractionnée.

Étant donné un phénol, il est facile d'obtenir les éthers correspondants ; il suffit, pour cela, de le traiter par les iodures alcooliques en présence d'un alcali. Nous aurons, dans ce qui suivra, l'occasion de donner des exemples de semblables préparations.

Transformation des composés allyliques en composés propényliques.

Nous avons signalé une série de composés à chaîne allylique qu'il est avantageux, pour l'emploi industriel qu'on veut en faire (préparation d'aldéhydes par oxydation de la chaîne grasse non saturée), de savoir transformer en leurs isomères à chaîne latérale propénylique.

Nous aurons l'occasion de décrire, dans les divers cas que nous passerons en revue, les méthodes suivantes :

1° Ébullition avec la potasse alcoolique concentrée pendant vingt-quatre heures (Eykmann, Ciamician et Silber, Grimaux).

2° Ébullition avec la potasse en solution dans l'alcool amylique pendant 16-18 heures (Tiemann).

3° Action du méthylate de sodium à 200° (Angeli).

4° Action de l'amylate de sodium à l'ébullition pendant vingt heures (Gassmann).

5° Action de la potasse caustique en fusion (Einhorn et Frey).

THYMOL, $C^{10}H^{14}O$

État naturel. — Le thymol a été extrait pour la première fois de l'essence de thym par Doveri (1). Depuis, il a été signalé dans un certain nombre d'autres huiles essentielles et en particulier dans celles d'ajowan ptychotis, de monarde, de serpolet.

C'est de l'essence d'ajowan ptychotis qu'on l'extrait industriellement. Il est généralement accompagné par le cymène et le pinène dans les essences. Le résidu de l'extraction du thymol est livré au commerce sous le nom de *thymène* et sert quelquefois à falsifier les essences de thym ou d'ajowan.

Les semences d'ajowan, qu'on emploie pour la préparation de l'essence, proviennent notamment des Indes. La peste qui sévit actuellement dans le nord des Indes a ralenti considérablement l'arrivée de cette matière première, qu'il est, par conséquent, aujourd'hui assez difficile de se procurer. Il est fort possible que les Indous, connaissant les propriétés antiseptiques du thymol, utilisent l'essence d'ajowan pour combattre l'épidémie qui ravage leur pays. C'est à Marevar (province de Rajputana) que se trouve le principal marché de semences d'ajowan. On extrait, à Oojein, des cristaux de menthol (*ajowan-kaphul*).

Extraction. — On agite énergiquement parties égales d'essence d'ajowan et de lessive de soude à 20 p. 100. On laisse ensuite reposer pendant quelques heures, puis on décante l'huile qui surnage, on verse

(1) Doveri, *Ann. Chim. Phys.* (3), XX, 174.

dans un alambic la solution phénolique et on entraîne par un courant de vapeur d'eau les dernières traces de substances non phénoliques. On peut aussi extraire au moyen de l'éther ou de l'éther de pétrole l'huile insoluble dans l'alcali, il est alors inutile de traiter le produit par la vapeur d'eau.

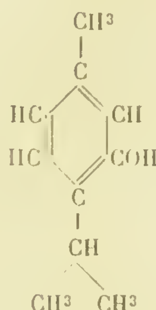
La solution alcaline étant ainsi traitée, on met le thymol en liberté par addition d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique étendu. On emploie, par kilogramme de lessive de soude à 20 p. 100, 250 grammes d'acide sulfurique à 66° B, étendu de 3 parties d'eau. L'acide est versé très lentement pendant qu'on agite énergiquement le produit.

Le phénol mis en liberté vient se réunir à la surface du liquide ; on le décante, ou bien on l'extrait au moyen d'un dissolvant volatil, et on le distille dans un courant de vapeur d'eau, en maintenant l'eau du réfrigérant à une température assez élevée pour éviter la solidification du thymol dans le serpentin. La fin de la distillation est marquée par l'apparition de produits bruns qu'on recueille séparément et qu'on réunit aux produits à épurer dans une autre opération.

Le thymol ainsi obtenu peut être soumis à la cristallisation dans l'acide acétique cristallisable.

Propriétés physiques. — Le thymol se présente sous la forme de cristaux monocliniques ou hexagonaux fusibles à 50° (Mentschoutkine), à 51°,5 (Stohmann). Il bout à 231°,8 sous la pression normale. Sa densité à 24°, par rapport à l'eau à 4°, est de 0,96895. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, dans 1200 parties d'eau à 15° et dans 900 parties d'eau bouillante. Son odeur est celle du thym.

Propriétés chimiques. — Le thymol a pour formule :



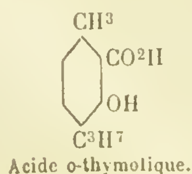
En solution aqueuse il n'est pas coloré par le perchlorure de fer. Il donne avec le chloral une combinaison fusible à 130-134°.

On passe du thymol au m-crésol, $C^6H^4 \langle {CH^3 \ (1) \atop OH \ (3)}$ par l'action de la chaleur ou de l'anhydride phosphorique. Les agents oxydants le transforment en thymoquinone, $C^6H^4O^2 \langle {CH^3 \atop C^3H^7}$

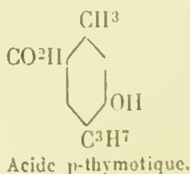
Il donne divers produits de substitution sur lesquels nous n'insisterons pas.

Nous décrirons simplement des dérivés servant à son identification, les acides thymotiques, et un produit industriel, l'aristol.

Acides thymotiques. — On connait l'acide o-thymotique et l'acide p-thymotique :



Acide o-thymotique.



Acide p-thymotique.

L'acide *o-thymotique* s'obtient en faisant passer un courant d'acide carbonique dans du thymol où l'on dissout en même temps du sodium. Il se forme un

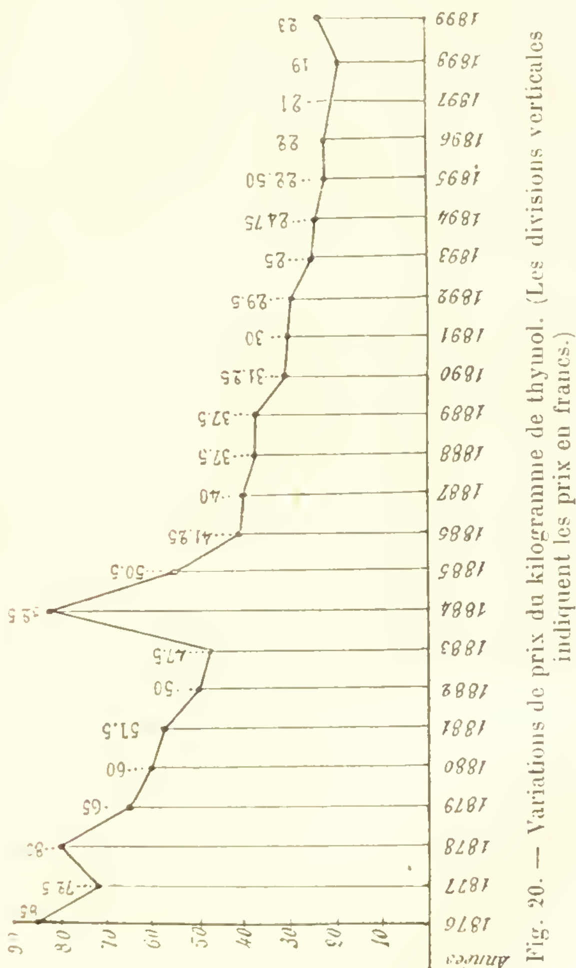
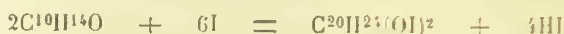


Fig. 20. — Variations de prix du kilogramme de thymol. (Les divisions verticales indiquent les prix en francs.)

mélange de thymotate et de thymylcarbonate de sodium. On décompose par l'acide chlorhydrique et on purifie par entraînement à la vapeur d'eau. On

obtient ainsi l'acide thymotique fusible à 123°. Nous n'insisterons pas sur l'*acide p-thymotique*.

Aristol. — L'aristol, $C^{20}H^{24}(OI)^2$, s'obtient en traitant le thymol par l'iode en solution alcaline, ou par l'iodure de potassium en présence d'hypochlorites alcalins. L'équation suivante rend compte de cette préparation :



$$2C^{10}H^{14}O + 6I = C^{20}H^{24}(OI)^2 + 4HI$$

L'aristol est employé comme antiseptique.

Applications. — Le thymol est assez usité comme antiseptique et comme matière première pour la préparation de l'aristol, qui est souvent préféré à l'iodoforme à cause de l'odeur très désagréable que possède ce dernier corps. On prépare des savons médicinaux au thymol. MM. Fritzsche frères recommandent, à ce sujet, de ne pas employer plus de 1 p. 100 de thymol dans le savon, car des doses plus fortes rendraient les produits irritants pour les peaux sensibles.

Indiquons les variations subies, durant ces dernières années, par le prix du kilogramme de thymol (fig. 20).

Ajoutons enfin que le résidu de l'extraction du thymol, connu dans le commerce sous le nom de *thymène*, est employé en savonnerie comme succédané de l'essence de thym.

EUGÉNOL ET ISOEUGÉNOL, $C^{10}H^{12}O^2$

EUGÉNOL

État naturel. — L'eugénol a été découvert en 1827 par Bonastre (1) dans l'essence de girofle, d'où on l'extrait industriellement pour le transformer ensuite

(1) Bonastre, *Ann. Chim. Phys.* (2), XXXV, 274.

en isoeugénol, puis en vanilline. Depuis, il a été signalé dans un certain nombre d'huiles essentielles : celles de piment, de cannelle blanche, de massoy, de culilavan, de bay.

Donnons ici quelques renseignements économiques sur la matière première servant à l'extraction de l'eugénol, l'essence de girofle. Les principaux centres de production des clous de girofle sont : Zanzibar et Pemba.

Il y a actuellement surproduction de clous de girofle, aussi le prix de cette matière a-t-il sensiblement baissé. Tandis qu'il s'élevait, en 1875, à 475 francs les 100 kilos, il n'était plus, en 1896, que de 47 fr. 50 ; au commencement de 1897, il a oscillé entre 52 fr. 60 et 46 fr. 25, mais vers la fin de cette même année une hausse de 15 francs les 100 kilos s'est produite par suite des importations considérables qui ont été faites aux États-Unis, au moment où paraissait imminente une élévation des droits de douanes.

Au commencement de l'année 1898, les clous de girofle valaient 50 à 52 francs les 100 kilos ; le prix s'est élevé à 97 fr. 50 au mois de mars pour redescendre à 80 francs au mois d'octobre de la même année.

Le tableau ci-dessous donne une idée de la production des clous de girofle :

Années.	Zanzibar.		Pemba.		Total.	
1890....	124 929	frasilas(1)..	384 933	frasilas....	509 862	frasilas.
1891....	69 388	—	324 252	—	393 640	—
1892....	121 398	—	236 211	—	357 609	—
1893....	108 090	—	259 367	—	367 457	—
1894....	138 691	—	372 999	—	511 690	—
1895....	146 391	—	391 454	—	537 845	—
1896....	119 784	—	252 085	—	361 869	—
1897....	91 571	—	240 950	—	332 521	—

(1) Frasila = 35 pfund angl.

Extraction. — Pour extraire l'eugénol on opère de la façon suivante : on agite 3 parties d'essence de girofle avec une solution de 1 partie de potasse caustique dans 10 parties d'eau ; on décante le produit qui n'entre pas en solution et on décompose le dérivé potassique de l'eugénol par l'acide chlorhydrique dilué, en ayant soin de refroidir en même temps la masse avec des morceaux de glace. Cette précaution est absolument indispensable pour éviter la formation de matières résineuses. L'eugénol mis en liberté se réunit à la surface du liquide et se présente sous la forme d'une huile brune que l'on décante. On lave cette huile, on la dessèche et on la rectifie dans le vide. Avec une bonne essence de girofle on obtient environ 90 p. 100 d'engénol.

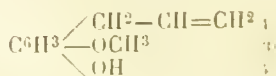
Préparation. — M. Tiemann (1) a préparé l'eugénol en chauffant l'alcool coniférylique, C^6H^3 (C^3H^4OH) (OH) (OCH^3) avec l'eau et l'amalgame de sodium.

Ce procédé d'obtention de l'eugénol n'a qu'un intérêt scientifique.

Propriétés physiques. — L'eugénol est un liquide qui bout à 247-249° sous la pression normale. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique et, en qualité de phénol, dans les alcalis. Fraichement distillé, il est incolore, mais il ne tarde pas à se colorer au contact de l'air.

Sa densité est de 1,0779 à 0°, de 1,0703 à 14°.

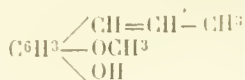
Propriétés chimiques. — L'eugénol a pour formule de constitution :



$$C^6H^3 \begin{cases} CH^2-CH=CH^2 \\ OCH^3 \\ OH \end{cases}$$

(1) Tiemann, *D. Chem. Ges.*, IX, 418.

Chauffé avec la potasse alcoolique, il se transforme en son isomère propénylique, l'*isoeugénol* :



$$C^6H^3 \begin{cases} CH{=}CH-CH^3 \\ OCH^3 \\ OH \end{cases}$$

que nous étudierons plus loin et par l'intermédiaire duquel on passe généralement pour préparer la vanilline.

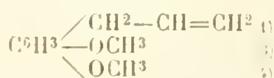
Oxydation. — D'après MM. Otto et Verley (1) l'eugénol est partiellement transformé en *vanilline* par oxydation directe à l'aide de l'ozone.

Lorsqu'on oxyde l'eugénol potassique en solution alcaline au moyen du permanganate de potassium, on obtient un peu de vanilline et un polymère de l'eugénol fusible vers 130°.

D'une manière générale, si l'on veut transformer l'eugénol en vanilline par oxydation directe, il y a grand intérêt à bloquer préalablement le groupement phénolique en transformant l'eugénol en acétyleugénol ou en benzoyleugénol, par exemple. Mais, nous le répétons, il y a grand intérêt, au point de vue des rendements, à réaliser préalablement la transformation de l'eugénol en isoeugénol.

Décrivons, parmi les éthers de l'eugénol : le méthyleugénol, le méthylène-dieugénol, l'acétyleugénol et le benzoyleugénol.

Méthyleugénol. — Le méthyleugénol,



$$C^6H^3 \begin{cases} CH^2-CH{=}CH^2 & (1) \\ OCH^3 & (3) \\ OCH^3 & (4) \end{cases}$$

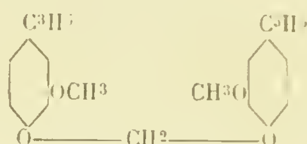
(1) Otto et Verley, *Moniteur scientifique*, 1906 (Brevets), 28.

existe à l'état naturel dans quelques essences et s'obtient en traitant l'eugénol par l'iodure de méthyle en présence d'un alcali.

M. Ch. Moureu (1) en a fait la synthèse en traitant par l'iodure d'allyle le vératrol en présence de la poudre de zinc.

C'est un liquide incolore bouillant à 248-249° ; sa densité est de 1,055 à 15°.

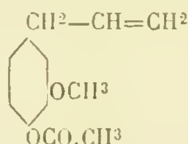
Méthylène-dieugénol. — On obtient le méthylène-dieugénol,



en traitant le chlorure, le bromure ou l'iodure de méthylène par l'eugénol en présence d'un alcali.

Il fond à 28°. MM. Auger et de Boissieu (2) l'ont transformé en méthylène-diisoeugénol qui, par oxydation, se convertit en méthylène-divanilline. En traitant ce dernier composé par le perchlorure de phosphore et faisant bouillir avec l'eau le produit formé, on obtient de la *vanilline*.

Acétyleugénol. — L'acétyleugénol,



prend naissance lorsqu'on traite, à l'ébullition, l'eugénol par l'anhydride acétique, pendant trois

(1) Ch. Moureu, *C. R.*, CXXI, 721.
(2) Auger et de Boissieu, *Bull. Soc. chim.* (3), XIII, 519.

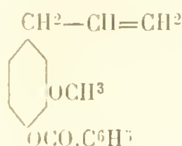
ou quatre heures (Tiemann et Nagajosi-Nagai) (1).

Il fond à 30-31° et bout à 270°. Oxydé par le permanganate de potassium, il donne, entre autres produits, un peu d'acéto-vanilline,



que la potasse transforme en *vanilline*. Mais les rendements sont faibles, tandis qu'on obtient des résultats plus satisfaisants en opérant sur l'acétylisoeugénol.

Benzoyleugénol. — Nous avons vu que le benzoyleugénol,



prend naissance quand on traite à froid l'eugénol par le chlorure de benzoyle en présence d'un alcali.

Il fond à 69-70°.

Applications. — L'essence de girofle est employée comme antiseptique : elle entre dans la composition des pâtes et eaux dentifrices. Le benzoyleugénol est usité contre la tuberculose. Le cinnamyleugénol est aussi employé en médecine.

Mais, c'est surtout comme matière première pour la préparation de la vanilline qu'est employé l'eugénol.

(1) Tiemann et Nagajosi-Nagai, *D. Chem. Ges.*, IX, 52; X, 201.

ISOEUGÉNOL

Œillet artificiel.

Préparation. — L'isoeugénol, à l'encontre de son isomère allylique, l'eugénol, n'existe pas à l'état naturel. On peut l'obtenir en traitant la vanilline par l'anhydride propionique en présence du propionate de sodium. Mais cette méthode ne peut évidemment pas être employée pour le préparer industriellement. On procède par isomérisation de l'eugénol. Nous décrirons, pour opérer cette transformation, les méthodes suivantes :

1. — On peut transformer partiellement l'eugénol en isoeugénol par ébullition, pendant vingt-quatre heures, avec de la potasse alcoolique, mais les rendements sont mauvais.

2. — M. Tiemann préconise la méthode suivante que M. de Laire a fait breveter en 1890 (Br. français nº 209 149) :

On chauffe 12 parties et demie de potasse caustique avec 18 parties d'alcool amylique et on élimine par filtration le carbonate de potassium qui est insoluble. On ajoute ensuite 5 parties d'eugénol, on chauffe pendant 16-18 heures au bain de paraffine à 140° et on entraine l'alcool amylique au moyen d'un courant de vapeur d'eau. L'isoeugénol est mis en liberté en ajoutant de l'acide sulfurique très étendu et refroidissant avec de la glace, précaution indispensable pour ne pas obtenir de produits résineux. On entraine ensuite l'isoeugénol par la vapeur d'eau, on le rectifie dans le vide et on le fait cristalliser par refroidissement.

Au lieu de l'alcool amylique, on peut employer tout autre corps capable de dissoudre à la fois l'eugénol et la

potasse, à condition toutefois que le mélange bouille entre 90 et 150°. On peut aussi ne faire usage d'aucun dissolvant en opérant en autoclave et en maintenant la température entre les limites indiquées.

3. — M. Gassmann réalise l'isomération à l'aide de l'amylate de sodium. Dans 230 grammes d'alcool amylique, on dissout 23 grammes de sodium en menus fragments, on ajoute ensuite 23 grammes d'eugénol et on fait bouillir pendant vingt heures environ. On entraîne l'alcool amylique, on laisse refroidir et l'on verse le résidu dans de l'eau additionnée de glace. On déplace par l'acide sulfurique très dilué l'isoeugénol formé et on le rectifie.

4. — On peut enfin convertir l'eugénol en isoeugénol au moyen de la potasse en fusion. On chauffe à 220°, le plus rapidement possible et en agitant vigoureusement, 1 partie d'eugénol avec 4 parties de potasse solide en ayant soin de ne pas dépasser cette température. Quand la masse est devenue bien homogène, on la laisse refroidir, on la dissout dans l'eau additionnée de glace et on ajoute, petit à petit, de l'acide sulfurique dilué, jusqu'à réaction acide.

L'isoeugénol mis en liberté se rassemble sous la forme d'une huile brune qu'on extrait au moyen de l'éther. La solution éthérée, lavée au carbonate de sodium, laisse, lorsqu'on évapore l'éther, l'isoeugénol qu'on purifie par distillation dans le vide en recueillant et faisant cristalliser la portion qui passe à 150-152° sous 20 millimètres.

Le procédé que nous venons de décrire est breveté (Br. allemand n° 76 982).

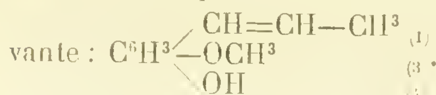
C'est par l'une de ces méthodes que l'on prépare l'iso-

eugénol employé sous le nom d'œillet artificiel en parfumerie et en savonnerie, ou bien devant servir à la fabrication de la vanilline.

Propriétés physiques. — L'isoeugénol se présente sous la forme d'une huile épaisse bouillant à 258-262°. Il donne, par refroidissement, des aiguilles fusibles à 34°, qui repassent peu à peu à l'état liquide. Sa densité est de 1,08 à 16°, il est très réfringent : l'indice de réfraction de l'isoeugénol synthétique, $n_D = 1{,}568$ (Eykman), celui de l'isoeugénol obtenu au moyen de l'eugénol, $n_D = 1{,}5728$ (Tiemann). Il est très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans les solutions alcalines.

Propriétés chimiques. — Nous décrirons exclusivement, parmi les nombreux dérivés de l'isoeugénol, ceux qui présentent le plus d'intérêt au point de vue de la fabrication de la vanilline.

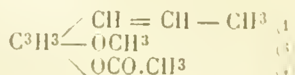
Rappelons que la formule de l'isoeugénol est la suivante :



Oxydation. — D'après MM. Otto et Verley, en oxydant l'isoeugénol au moyen de l'ozone, on obtient de la *vanilline*.

Il y a intérêt, lorsqu'on veut transformer l'isoeugénol en vanilline par oxydation, à protéger le groupement phénolique. C'est ce qu'on fait en transformant l'eugénol en un éther phénolique qu'il soit facile ensuite de saponifier ; tels sont principalement l'acétylisoeugénol et le benzoylisoeugénol.

Acétylisoeugénol. — L'acétylisoeugénol,

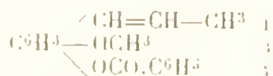


prend naissance lorsqu'on chauffe à 135° environ un mélange à molécules égales d'isoeugénol et d'anhydride acétique, pendant quatre ou cinq heures. On laisse ensuite refroidir le produit de la réaction, on le lave avec une solution étendue de carbonate de sodium. La substance obtenue cristallise en aiguilles fusibles à 79-80°, lorsqu'on la précipite de sa solution benzénique par addition de ligroïne. Elle bout à 282-283°.

La Compagnie parisienne des couleurs d'aniline (1) a fait breveter un procédé permettant d'obtenir à froid l'acétylisoeugénol. On mélange à froid : anhydride acétique, 3,1 parties ; isoeugénol, 5 parties ; acide acétique cristallisable, 10 parties ; pyridine, 2 parties. Au bout de vingt-quatre heures on verse le produit sur de la glace. On obtient ainsi 2,4 parties d'acétylisoeugénol (Br. français n° 275 080).

Nous verrons plus loin qu'en oxydant convenablement l'acétylisoeugénol on obtient de l'acétylvanilline qui, par saponification, donne de la vanilline.

Benzoylisoeugénol. — Ce corps,



se prépare de la façon suivante : à une solution étendue de soude caustique on ajoute 10 parties d'isoeugénol. On verse ensuite peu à peu, en agitant, 15 parties de chlorure de benzoyle, en veillant à ce que la liqueur reste alcaline et la température ne s'élève pas sensiblement. Du benzoyleugénol prend naissance qui se sépare et qu'on décante.

(1) *Moniteur scientifique*, 1899, Brevets, 11.

Il cristallise en prismes blancs, fusibles à 103-104° et sert à la préparation de la vanilline.

Applications. — L'isoeugénol est employé en parfumerie et en savonnerie comme œillet artificiel ; son parfum est en effet assez agréable. Il s'allie, en particulier, très avantageusement à celui de la rose.

On en fait surtout usage pour la préparation de la vanilline.

ESTRAGOL ET ISOESTRAGOL OU ANÉTHOL, $C^{10}H^{12}O$

ESTRAGOL

État naturel. — L'estragol existe à l'état naturel dans les essences d'estragon (laboratoire Schimmel. Grimaux), d'écorce d'anis de Madagascar (laboratoire Schimmel), de *Persea gratissima* (Bertram et Walbaum), de basilic indigène (Dupont et Guerlain), de basilic de la Réunion (Bertram et Walbaum), de cerfeuil (Charabot et Pillet). On en trouve aussi de faibles quantités dans les essences d'anis et de badiane (Hell et Gaerttner).

Extraction et préparation. — L'estragol ne peut guère être extrait que par distillation fractionnée. L'industrie n'en fait aucun usage.

M. Eykman l'a obtenu en chauffant avec la potasse et l'iodure de méthyle en solution dans l'alcool méthylique, le phénol correspondant appelé *chavicol*,

$C^6H^4\langle {CH^2—CH=CH^2 \ (1) \atop OH \ (4)}$, que l'on rencontre dans l'essence de feuilles de bétel.

Propriétés. — L'estragol, $C^6H^4\langle {CH^2—CH=CH^2 \ (1) \atop OCH^3 \ (4)}$, est un liquide bouillant à 210°,5-212° (non corr.), 216°

(corr.). Chauffé pendant vingt-quatre heures avec trois fois son volume de potasse alcoolique concentrée, il se transforme en anéthol (Eykman, Grimaux).

Cette isomérisation, analogue à la transformation de l'eugénol en isoeugénol, pourrait être utilisée industriellement si l'on connaissait une source économique d'estragol, ce qui n'a pas lieu. Aussi n'insisterons-nous pas davantage sur l'estragol.

ISOESTRAGOL OU ANÉTHOL

État naturel. — L'anéthol, appelé jadis camphre d'anis, se trouve dans les essences d'anis, de badiane, de fenouil.

L'essence d'anis est fournie notamment par la Russie, le midi de la France, la Bulgarie, l'Italie, l'Espagne, etc.

La production de l'anis ne cesse de s'accroître, aussi les prix de l'essence, et partant de l'anéthol, baissent-ils constamment.

En 1898, la récolte des semences d'anis a atteint, en Russie, environ 5000000 kilogrammes.

Extraction. — Synthèse. — On extrait l'anéthol de l'essence d'anis de Russie, ou plus avantageusement de l'essence de fenouil, avec la plus grande facilité par simple refroidissement. On essore ensuite le produit concret. Cette opération est si simple qu'il est inutile de nous y arrêter davantage.

L'anéthol peut être purifié par une compression énergique et par cristallisation dans l'éther de pétrole.

Propriétés. — L'anéthol, $C^6H^4 \begin{cases} CH{=}CH{-}CH^3 \\ OCH^3 \end{cases}$, bout à 228-229° (non corr.), 232° (corr.); son indice de réfraction est 1,5430 pour la raie A, 1,6129 pour la

raie D ; sa densité est de 0,9877. Il est sans action sur la lumière polarisée.

D'après M. Grimaux, l'anéthol fond à 21°-21°,5 et à 22°,3-22°,5 lorsqu'il a été fortement comprimé et soumis à la cristallisation dans l'éther de pétrole.

Oxydation. — Lorsqu'on oxyde l'anéthol, soit par l'acide nitrique (Landolph), soit par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique (Staedeler), soit par la chlorhydrine chromique (Etard), soit par l'ozone (Otto et Verley), on obtient l'*aldéhyde anisique* ou *aubépine*, que nous étudierons tout spécialement dans un autre chapitre.

Oxydé au moyen du permanganate de potassium, l'anéthol fournit l'*acide méthoxyphénylglyoxylique*, $C^6H^4(CO.CO^2H)(OCH^3)$.

Enfin, on obtient l'*acide anisique* $C^6H^4(CO^2H)(OCH^3)$, dérivé caractéristique, en oxydant plus complètement l'anéthol. Il suffit de verser 1 partie d'anéthol dans une solution, chauffée à 50°, de 5 parties de bichromate de potassium dans 20 parties d'eau et 10 parties d'acide sulfurique. L'acide anisique cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 184° et bout à 280°.

Applications. — L'anéthol est très employé pour la fabrication des liqueurs. Il sert en outre de matière première pour la préparation de l'aldéhyde anisique ou aubépine.

SAFROL ET ISOSAFROL, $C^{10}H^{10}O^2$

SAFROL

État naturel. — Le safrol a été découvert par MM. Grimaux et Ruotte(1), dans l'essence de sassafras.

(1) Grimaux et Ruotte, *C. R.*, LXVIII, 928.

On le rencontre aussi dans l'essence d'*Illicium religiosum* (Eykman), dans l'essence de camphre (laboratoire Schimmel) et dans l'essence de massoy.

L'essence de camphre est une excellente source industrielle du safrol ; malheureusement ce produit arrive-t-il très souvent en France entièrement ou tout au moins partiellement débarrassé de son safrol. Tandis que vers 1884 la densité de l'essence lourde de camphre était voisine de 1,1, aujourd'hui elle ne dépasse généralement pas 0,960, diminution qui correspond à un abaissement de la teneur en safrol.

C'est du Japon que nous vient l'essence de camphre.

Extraction. — L'extraction du safrol peut se faire par distillation fractionnée, en recueillant la fraction distillant entre 228 et 235°, la refroidissant énergiquement et l'essorant.

Dans l'industrie, lorsqu'on a spécialement en vue la préparation de l'héliotropine, il est préférable de fractionner l'essence de camphre ou de sassafras au moyen de la vapeur d'eau. On sépare diverses portions dont on détermine les densités. On arrive ainsi à isoler le safrol en prenant la partie lourde dont la densité est voisine de 1,1, les terpènes étant entrainés en premier lieu.

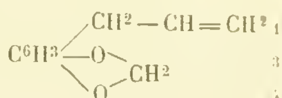
Il est presque superflu d'ajouter que, s'il s'agit de l'essence de camphre, on en extrait préalablement le camphre par refroidissement.

Les sous-produits résultant de l'extraction du safrol peuvent être utilisés industriellement, le pinène, par exemple, fournissant la terpine ou le terpinéol. D'ailleurs, l'ensemble des portions les plus volatiles de l'essence de camphre sont livrées au commerce sous le nom

d'huile légère de camphre et trouvent des applications sur lesquelles nous n'avons pas à insister dans cet ouvrage.

Propriétés. — Le safrol fond à + 8° et bout à 232° sous la pression normale ; sa densité est de 1,0956 à 18° (Schiff), de 1,1141 à 0° (Grimaux et Ruotte). Il est optiquement inactif, son indice de réfraction $n^D = 1,5728$.

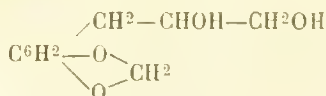
Sa formule de constitution est la suivante :



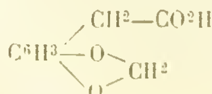
Traité par le brome, le safrol donne un *dérivé pentabromé*, $C^{10}H^5Br^5O^2$, caractéristique, fusible à 169-170°, peu soluble dans l'alcool et l'éther, soluble dans 15 parties de chloroforme, soluble aussi dans le benzène.

Chauffé avec la potasse alcoolique ou bien avec le méthylate de sodium, il se transforme en son isomère propénylique, l'isosafrol, par l'intermédiaire duquel il y a intérêt à passer pour préparer, par oxydation, le pipéronal (héliotropine). Nous avons dit en effet que la chaîne propénylique se transformait plus facilement que la chaîne allylique en groupement aldéhydique.

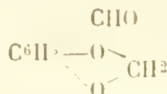
Les principaux termes de l'oxydation du safrol sont : le *méthylène-dioxybenzylglycol* :



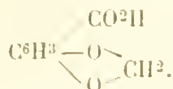
l'*acide homopipéronylique* :



le *pipéronal* :



enfin l'*acide pipéronylique* :



Application. — Le safrol est, après transformation préalable en isosafrol, employé pour fabriquer le pipéronal ou héliotropine que nous étudierons plus loin.

ISOSAFROL

Préparation et synthèse. — L'isosafrol n'existe pas à l'état naturel. On l'obtient industriellement par isomérisation du safrol. Cette isomérisation a été opérée pour la première fois par MM. Grimaux et Ruotte en distillant le safrol sur la potasse fondante.

Plus tard, M. Schiff a opéré la même transformation par l'action du sodium à la température de 200°.

MM. Ciamician et Silber (1) ont décrit le procédé suivant qui donne de bons résultats : on chauffe pendant vingt-quatre heures au bain-marie 100 grammes de safrol avec une solution de 250 grammes de potasse dans un demi-litre d'alcool à 94 p. 100. On ajoute ensuite de l'eau, on chasse l'alcool par distillation, on épuise au moyen de l'éther, on évapore le dissolvant et l'on sèche sur du chlorure de calcium l'isosafrol formé.

La méthode de M. Angeli (2), qui consiste à chauffer le safrol à 200° avec du méthylate de sodium sec, mérite aussi d'être recommandée.

(1) Ciamician et Silber, *D. Chem. Ges.*, XXIII, 1159.
(2) Angeli, *Gazz. chim. ital.*, XXIII (2), 101.

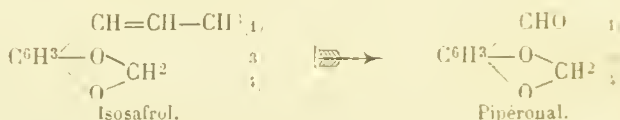
Ajoutons que M. Moureu (1) a réalisé la synthèse de l'isosafrol en décomposant par la chaleur l'acide méthylène-homocaféique.

Propriétés. — L'isosafrol est un liquide bouillant à 246-248° (Ciamician et Silber). M. Moureu indique 248-251° comme point d'ébullition de l'isosafrol obtenu au moyen du safrol et 248°,5-250°,5 comme point d'ébullition de l'isosafrol synthétique.

La densité à 0° est de 1,136 pour l'isosafrol obtenu au moyen du safrol naturel, 1,135 pour l'isosafrol synthétique. L'indice de réfraction à 20° $n_D = 1,5733$ pour l'isosafrol préparé au moyen du safrol naturel, 1,5743 pour l'isosafrol synthétique (Moureu).

L'isosafrol est soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène.

Parmi ses propriétés chimiques, la plus importante, au point de vue auquel nous nous plaçons en écrivant cet ouvrage, est celle de se transformer en *pipéronal* par oxydation au moyen du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique :

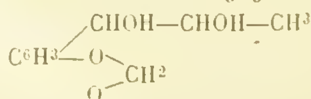


Isosafrol. Pipéronal.

Nous reviendrons tout spécialement sur ce mode d'oxydation au chapitre qui sera consacré aux aldéhydes.

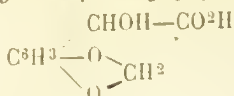
MM. Otto et Verley réalisent la même transformation au moyen de l'ozone.

Les autres produits d'oxydation plus ou moins profonds de l'isosafrol sont : le *glycol*

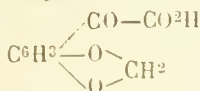


(1) Moureu, *Bull. Soc. chim.* (3), XV, 656.

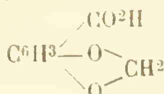
l'*acide dioxyméthylène-phénylglycolique*,



l'*acide pipéronylcétonique*,



enfin l'*acide pipéronylique*,



Nous ne ferons que les signaler.

Application. — L'isosafrol possède une odeur un peu anisée, mais il n'a aucune application directe en parfumerie. Par contre, on l'emploie pour fabriquer le *pipéronal*, qui entre dans la composition des parfums à l'héliotrope. Nous verrons en effet que le produit qu'on rencontre dans le commerce sous le nom d'*héliotropine* est un mélange de pipéronal et de vanilline.

ÉTHER MÉTHYLIQUE DU β-NAPHTOL. $C^{11}H^{10}O$

Yara-yara ou néroline.

Préparation. — On obtient le méthylnaphtol β, $C^{10}H^7O.CH^3$, en chauffant pendant quelques heures, au bain-marie, de l'iodure de méthyle et du β-naphtol sodé, en présence d'alcool méthylique. On distille l'alcool et l'iodure de méthyle, on lave la masse à l'eau et on entraine l'éther formé par un courant de vapeur. Il suffit ensuite de le faire cristalliser dans l'éther.

Propriétés. — Le méthylnaphtol β cristallise en

feuillets fusibles à 70° d'après M. Marchetti (1), à 72° d'après M. Staedel (2). Il possède une odeur très forte ayant quelque vague ressemblance avec celle de la fleur d'oranger (2). Il bout à 274° sous la pression normale, est peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, le benzène.

ÉTHER ÉTHYLIQUE DU β-NAPHTOL

Préparation. — On peut employer la méthode indiquée pour l'éther méthylique, en remplaçant l'iodure de méthyle par le bromure d'éthyle, et l'alcool méthylique par l'alcool éthylique.

MM. Liebermann et Hagen (3) préfèrent opérer sous pression à la température de 150° pour préparer, d'une manière générale, les éthers du β-naphtol. Ils indiquent le mode opératoire suivant : on chauffe en vase clos à 150° :

β-naphtol	1 partie.
Alcool	3 parties.
Acide chlorhydrique pur	1 partie.

Au bout de trois heures, on a 28 p. 100 d'éther éthylique du β-naphtol ; après sept heures le rendement atteint 60 p. 100. Le produit est purifié comme il a été dit pour le méthylnaphtol β.

Propriétés. — L'éthylnaphtol β, $C^{10}H^7.O.C^2H^5$, cristallise facilement dans l'alcool en lames nacrées douées d'une odeur agréable à faible dose, mais extrêmement pénétrante. Il fond à 37° (Orndorff et Kor-

(1) MARCHETTI, *Jahresb.*, 1879, 543.
(2) STAEDEL, *D. Chem. Ges.*, XIV, 898.
(3) LIEBERMANN et HAGEN, *D. Chem. Ges.*, XV, 1428.

tright (1), 36-36°,5 (Bodroux (2)), et bout à 274-275° (Liebermann et Hagen (3)).

Chauffé pendant vingt-quatre heures à 310° en tube scellé, il se décompose en donnant du β-naphtol et de l'éthylène (4).

Applications du méthyl et de l'éthylnaphtol β. — Ces corps sont employés en savonnerie. La néroline remplace quelquefois le néroli dans les eaux de Cologne communes. Inutile d'ajouter qu'il n'y a, au point de vue de la finesse, aucun rapport entre le parfum de la néroline et celui de la fleur d'oranger.

(1) Orndorff et Kortright, *Am. Chem. Journ.*, XIII, 162.
(2) Bodroux, *Bull. Soc. chim.* (3), XIX, 573.
(3) Liebermann et Hagen, *Loc. cit.*
(4) Bamberger, *D. Chem. Ges.*, XIX, 1819.

CHAPITRE IV

ALDÉHYDES

La parfumerie utilise un assez grand nombre d'aldéhydes parmi lesquelles il y a lieu de distinguer :

1° Les aldéhydes qui ne possèdent que la fonction aldéhydique : *citral*, *aldéhyde benzylique* (essence d'amandes amères artificielle), *aldéhyde α-toluique* (jacinthe), *aldéhyde cinnamique* (essence de cannelle artificielle).

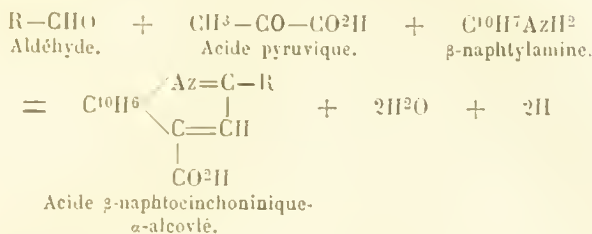
2° Les aldéhydes qui sont en même temps phénols ou éthers de phénols : *aldéhyde salicylique* (essence de reine des prés), *vanilline*, *aldéhyde anisique* (aubépine, foin coupé), *pipéronal* (héliotropine).

Identification des aldéhydes.

M. O. Dœbner (1) caractérise les adhéhydes, et en particulier le citral et le citronnellal, à l'aide des *acides β-naphtocinchoniniques-α-alcoylés* qui en dérivent. Pour préparer ces acides on opère de la façon suivante : On dissout dans l'alcool absolu de l'acide pyruvique, ainsi qu'une quantité de produit renfermant un excès de l'aldéhyde à identifier; on ajoute une molécule de β-naphtylamine dissoute dans l'alcool absolu. On chauffe

(1) O. Doebner, *D. Chem. Ges.*, XXVII, 352.

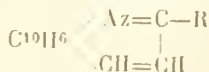
le tout au bain-marie pendant trois heures, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux. On obtient ainsi la réaction suivante :



On laisse refroidir, l'acide se sépare qu'on purifie par lavage à l'éther. Dans certains cas il est nécessaire, pour obtenir l'acide pur, de le dissoudre dans l'ammoniaque, de filtrer la solution obtenue et de le remettre en liberté par addition d'acide acétique. La cristallisation s'effectue particulièrement bien au sein d'un mélange chaud d'alcool et d'acide acétique; on obtient ainsi le chlorhydrate qui, chauffé avec de l'eau ou bien à une température voisine de 120°, abandonne son acide chlorhydrique.

La combinaison correspondant au citral, acide citryl-β-naphtocinchoninique, fond nettement à 197°. Par une seconde cristallisation on peut élever le point de fusion à 199-200°.

Chauffés en présence de la chaux, les acides en question perdent de l'acide carbonique pour se transformer en *β-naphtoquinoléines-α-alcoylées* correspon-poudantes,



souvent caractéristiques.

Les aldéhydes donnent, avec la semicarbazide, des

semicarbazones, $R-CH=Az-AzH-CO-AzH^2$, qui peuvent aussi servir à leur identification. Mais, dans ce cas, il faut ne point perdre de vue que des différences sensibles peuvent se produire provenant de diverses isoméries. Ainsi, tandis que le citronnellal droit, qu'on trouve à l'état naturel, donne une semicarbazone fusible à 82°,5, celui qu'on obtient par oxydation du mélange des citronnellols droit et gauche extrait des essences de pélargonium, fournit un semicarbazone ne fondant qu'à 96°. Le citral fournit deux semicarbazones isomériques fondant l'une à 164°, l'autre à 171°, leur mélange fond à 135°. Un semblable phénomène paraît être dû à l'existence, dans le citral, des modifications fumaroïde et maléinoïde de cette aldéhyde.

On peut aussi caractériser une aldéhyde par son *oxime*.

L'étude du citral nous fournira d'ailleurs un des exemples les plus complexes d'identification d'une aldéhyde.

Dosage des aldéhydes.

Le dosage des aldéhydes n'est pas toujours une opération simple. Plusieurs méthodes peuvent être employées selon les cas.

1. On utilise quelquefois la propriété qu'elles possèdent de donner avec le bisulfite de sodium des combinaisons qu'on peut isoler, soit par dissolution dans l'eau, soit par enlèvement des portions non aldéhydiques à l'aide d'un dissolvant approprié tel que l'éther.

Ce procédé n'est malheureusement pas toujours ap-

plicable. Dans le cas du dosage de l'aldéhyde cinnamique, il fournit de bons résultats. On opère alors de la façon suivante : Dans un grand ballon on agite 75 grammes du produit à étudier avec 300 grammes d'une solution chaude de bisulfite de sodium à 30 p. 100. Après quelques instants de repos, la combinaison bisulfitique se sépare. On ajoute ensuite 200 centimètres cubes d'eau chaude, on chauffe au bain-marie et l'on agite jusqu'à dissolution complète de la combinaison bisulfitique. Après refroidissement, on épuise avec 200 centimètres cubes d'éther, puis avec 100 centimètres cubes ; on réunit les deux solutions éthérées qu'on filtre dans un vase de Bohême préalablement taré. On évapore ensuite l'éther au bain-marie le plus rapidement possible. Lorsque le liquide ne mousse plus par agitation, on laisse refroidir et l'on pèse. On chauffe ensuite à nouveau pendant 10 minutes, on pèse, et ainsi de suite, jusqu'à ce que la différence entre deux pesées successives ne dépasse pas 0gr,3. L'avant-dernière pesée donne le poids de la portion non aldéhydique : on déduit, par différence, la proportion d'aldéhyde.

Si l'évaporation est effectuée avec une vitesse suffisante, l'erreur commise n'atteint pas 1 p. 100.

Ce mode opératoire, appliqué au dosage du citral, donne des résultats trop faibles. M. Tiemann (1) a indiqué qu'on peut utiliser, pour doser ce corps, la réaction permettant de le transformer en citraldihydrodisulfonate de sodium instable, $C^9H^{17}(SO^3Na)^2.CHO$. On dissout ce composé, les substances qui accompagnent

(1) Tiemann, *Bull. Soc. chim.* (3), XXI, 218.

le citral n'entrent pas en solution et peuvent être séparées par un épuisement à l'éther, on évapore l'éther et le résidu représente la portion non phénolique. Nous verrons plus loin comment le citral peut être transformé en citraldihydrodisulfonate de sodium instable.

2. MM. Benedikt et Strache (1) ont décrit une méthode de dosage des aldéhydes et des cétones qui fournit dans certains cas de bons résultats, mais dont l'emploi est assez pénible. Nous nous bornerons à en indiquer le principe : On chauffe un poids connu de chlorhydrate de phénylhydrazine en solution aqueuse avec la substance à analyser ; une hydrazone prend naissance d'après l'équation :



$$R{-}CHO + H^2Az{-}AzH.C^6H^5 = R{-}CH{:}Az{-}AzH.C^6H^5 + H^2O$$

On décante le produit de la réaction et la substance non aldéhydique, puis dans la solution aqueuse on titre l'excès de phénylhydrazine. Pour cela, on oxyde ce réactif au moyen de la liqueur de Fehling, de l'azote se dégage, on en mesure le volume d'où l'on déduit le poids de phénylhydrazine non altéré, par différence on a le poids de phénylhydrazine entré en combinaison. La proportion d'aldéhyde se calcule ensuite facilement à l'aide de ces données.

3. Dans la réaction de M. Dœbner, on peut peser l'acide β-naphtocinchoninique-α-alcoylé formé et en déduire la proportion d'aldéhyde. Les résultats obtenus avec le citral ont été trop faibles.

4. Trop faibles aussi, les résultats fournis par la méthode qui consiste, soit à transformer par hydrogénation les aldéhydes en alcools correspondants et à

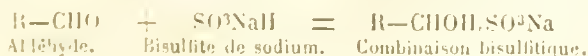
(1) Benedikt et Strache, *Monatsheften für Chemie*, XIV, 270.

doser ceux-ci par la méthode indiquée plus haut, soit à traiter les aldéhydes par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium de façon à les transformer en éthers acétiques d'alcools isomériques. Cette dernière méthode a donné de bons résultats uniquement dans le dosage du citronnellal, aldéhyde dont nous n'aurons à nous occuper que d'une façon incidente. Aussi ne donnerons-nous pas de plus amples détails sur cette méthode de dosage.

5. Dans le cas du citral, la semi-carbazone se formant plus rapidement que la combinaison bisulfitique, on peut s'en servir pour effectuer un dosage approximatif. Ainsi, en opérant sur 50 grammes d'essence de lemon grass, M. Tiemann a obtenu 55 grammes de semi-carbazones cristallisées, ce qui correspond à 42 grammes de citral, soit à une teneur de 84 p. 100.

Extraction des aldéhydes.

Il y a intérêt industriellement à extraire certaines aldéhydes, en particulier le citral, des huiles essentielles qui les renferment. Cette opération peut être effectuée soit par simple distillation fractionnée, soit en mettant à profit la propriété que possèdent les aldéhydes de se combiner avec une solution saturée de bisulfite de sodium pour donner des produits souvent cristallisés. Les aldéhydes sont ensuite régénérées par traitement des combinaisons bisulfitiques soit par un alcali, soit par un acide. La réaction est facile à traduire par une équation, dans le cas des aldéhydes saturées :



Elle est plus complexe lorsqu'il s'agit d'aldéhydes non saturées. Indépendamment de la combinaison dont nous venons d'écrire la formule, il se forme, dans certaines conditions, des produits d'addition provenant de la fixation du bisulfite sur les doubles liaisons.

C'est ce qui a lieu avec l'aldéhyde cinnamique, le citral, le citronnellal. La formation de semblables combinaisons a donné lieu à de fort intéressantes discussions dont il sera rendu compte plus loin.

Préparation des aldéhydes.

Nous allons passer en revue les principales méthodes de préparation des aldéhydes que l'on peut être conduit à employer, non seulement pour répondre aux besoins de l'industrie actuelle des parfums artificiels, mais encore pour effectuer des recherches intéressant cette industrie. Nous nous bornerons ici aux généralités, nous réservant d'insister plus loin sur les modes opératoires qui conviennent plus spécialement à la préparation des aldéhydes dont nous aurons à faire l'étude. Nous examinerons séparément les procédés permettant d'obtenir : les aldéhydes de la série grasse, les aldéhydes de la série aromatique, les aldéhydes non saturées de la série aromatique, les aldéhydes-phénols ou les aldéhydes-éthers phénoliques.

Aldéhydes de la série grasse. — Les aldéhydes de la série grasse peuvent s'obtenir par oxydation des alcools primaires au moyen du mélange chromique, de l'anhydride chromique ou de l'acide nitrique. Le citral, dont nous aurons à nous occuper, prend naissance par oxydation ménagée du géraniol, alcool primaire cor-

respondant. Le linalol, alcool tertiaire, donne aussi, dans les mêmes circonstances, du citral. Ce fait s'explique facilement si l'on tient compte de ce que, en présence des acides, le linalol se transforme facilement en géraniol. Un phénomène semblable fut signalé, d'ailleurs, dès 1877 par M. Buttleroff qui reconnut que l'alcool butylique tertiaire, $CH^3-COH-CH^3$ fournit, par



CH^3

oxydation au moyen du mélange chromique, de l'acide isobutyrique, c'est-à-dire l'acide correspondant à l'alcool isobutyrique primaire, $CH^3-CH-CH^2OH$.



CH^3

ALDÉHYDES AROMATIQUES. — De nombreux procédés de préparation des aldéhydes aromatiques ont été publiés et brevetés. Nous ne pouvons les comprendre tous dans le cadre de cet ouvrage ; signalons donc les plus importants.

1. L'un d'eux consiste à distiller les sels de calcium des acides aromatiques avec de l'oxalate ou du formiate de calcium. Mais, outre que les acides aromatiques sont généralement difficiles à obtenir, le procédé que nous venons d'indiquer fournit de mauvais rendements.

2. MM. Grimaux et Lauth (1) ont indiqué une élégante méthode qui, appliquée à la préparation de l'aldéhyde benzylique, donne d'excellents résultats. Elle consiste à oxyder le chlorure de benzyle ou ses homologues par le nitrate de plomb ou le nitrate de cuivre. Nous la décrirons avec détail à propos de l'aldéhyde benzylique. Malheureusement, ce procédé

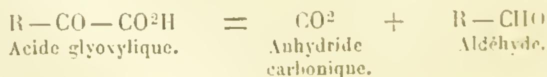
(1) GRIMAUX et LAUTH, *Bull. Soc. chim.* (2), VII, 106.

s'applique d'une façon déjà moins avantageuse à la série du xylène ; on ne peut en faire usage pour les hydrocarbures plus élevés dans la série, par suite de la façon complexe dont le chlore réagit sur ces hydrocarbures.

3. M. Étard (1) oxyde les hydrocarbures aromatiques à chaîne latérale au moyen du chlorure de chromyle en solution sulfocarbonique. Cette méthode présente l'inconvénient de fournir un mélange d'isomères avec les dérivés polysubstitués du benzène. En outre, son emploi est trop onéreux, au point de vue industriel.

4. Le procédé de MM. Grimaux et Lauth présente l'inconvénient de fournir une certaine proportion de produits chlorés dans le noyau benzénique, produits que le traitement au moyen du bisulfite de sodium ne permet pas d'éliminer, et qui exercent sur le parfum une influence nuisible. La Société chimique des usines du Rhône a fait breveter un procédé d'oxydation directe du groupement CH^3, qui consiste à employer comme oxydant le peroxyde de manganèse en solution acide, en évitant sensiblement, par l'emploi d'un excès d'hydrocarbure, la formation d'acides. Nous fournirons plus de détails sur ce procédé à propos de l'aldéhyde benzylique.

5. M. Bouveault (2) a publié une méthode très élégante et susceptible de fournir d'excellents résultats. Elle consiste à préparer l'acide phénylglyoxylique, $C^6H^5.CO.CO^2H$, ou ses homologues et à les transformer en aldéhydes d'après l'équation :



$$R-CO-CO^2H = CO^2 + R-CHO$$

Acide glyoxylique. — Anhydride carbonique. — Aldéhyde.

(1) Étard, *Ann. Chim. Phys.* (5), XXII, 248.
(2) Bouveault, *Bull. Soc. chim.* (3), XV, 1015, XVII, 363, 366.

Nous indiquerons, à un point de vue général :

1° Le procédé de préparation des acides glyoxyliques.

2° La transformation intégrale de ces acides en aldéhydes.

Pour préparer les acides glyoxyliques, on traite un hydrocarbure aromatique par le chlorure d'éthyloxalyle et le chlorure d'aluminium. Il se forme un glyoxalate d'éthyle qu'on saponifie. Il convient d'opérer, d'après M. Bouveault, de la façon suivante :

On introduit dans un ballon des quantités équimoléculaires de l'hydrocarbure et du chlorure d'éthyloxalyle, et l'on ajoute un poids de nitrobenzine égal à une fois et demie celui du chlorure d'aluminium à employer (1 molécule). On étend ensuite le mélange avec son volume de sulfure de carbone. C'est dans ce mélange qu'on introduit peu à peu une molécule de chlorure d'aluminium qui s'y dissout spontanément et réagit aussitôt. La nitrobenzine n'intervient point dans la réaction, mais elle la régularise et la complète en dissolvant le chlorure d'aluminium, ainsi que la combinaison double. Après avoir décomposé par l'eau et lavé la solution sulfocarbonique à l'eau acidulée, on lave au carbonate de sodium, qui dissout une quantité importante d'acide glyoxylique libre ayant pris naissance par saponification de son éther, grâce à l'acide chlorhydrique naissant. Le sulfure de carbone est ensuite distillé au bain-marie, et le résidu fractionné dans le vide ; la nitrobenzine se sépare aisément des éthers obtenus, dont le point d'ébullition est beaucoup plus élevé.

Pour saponifier les éthers des acides phénylglyoxyliques, on les fait bouillir pendant quelques minutes avec un léger excès de soude ; le produit se dissout et

se saponifie intégralement. Avec la soude ou la potasse alcoolique, une partie importante se décompose. On met en liberté les acides en acidifiant avec un acide minéral et agitant avec l'éther. Ce sont des corps qui cristallisent facilement avec une molécule d'eau qu'ils perdent à 100° dans le vide.

Il s'agit maintenant de réaliser sur ces acides glyoxyliques la réaction :

$$R{-}CO{-}CO^2H = CO^2 + R{-}CHO$$

On traite les acides glyoxyliques bruts par un excès d'aniline ; la combinaison s'effectue avec un vif dégagement de chaleur. En chauffant à l'ébullition de l'aniline, on obtient un acide phénylimidé que la chaleur décompose aussitôt en acide carbonique et phénylimide. On chauffe tant que de l'acide carbonique et de l'eau se dégagent. Les équations qui rendent compte de ces deux réactions sont les suivantes :

$$R{-}CO{-}CO^2H + C^6H^5{-}AzH^2 = H^2O + \begin{array}{l}R{-}C{-}CO^2H \\ \quad\ \| \\ \quad Az{-}C^6H^5\end{array}$$

$$\begin{array}{l}R{-}C{-}CO^2H \\ \quad\ \| \\ \quad Az{-}C^6H^5\end{array} = CO^2 + R{-}CH{=}Az{-}C^6H^5$$

On distille ensuite dans le vide ; la phénylimide se sépare très aisément de l'aniline, grâce à son point d'ébullition plus élevé.

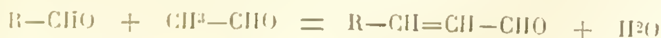
Les phénylimides étant obtenues, on les transforme en aldéhydes en les dissolvant dans l'acide sulfurique à 25 p. 100 et chauffant quelque temps au bain-marie. Si l'on opère sur une masse importante de matière, il vaut mieux employer l'acide chlorhydrique afin de n'être point gêné par le sulfate d'aniline, peu soluble. On additionne le mélange de deux fois son volume

d'eau, on agite ensuite la liqueur avec de l'éther qui, après distillation, laisse l'aldéhyde. Cette dernière s'obtient par distillation dans le vide, dans un parfait état de pureté.

6. Plus récemment, MM. Gattermann et Koch (1) ont publié une élégante méthode de préparation des aldéhydes aromatiques, méthode plus avantageuse encore que celle de M. Bouveault. Elle consiste à faire passer, dans un hydrocarbure aromatique tenant en suspension du chlorure d'aluminium et du chlorure cuivreux, un mélange d'oxyde de carbone et d'acide chlorhydrique. On maintient la température aux environs de 20-25° et on agite constamment la masse.

MM. Gattermann et Koch ont préparé ainsi l'aldéhyde p-toluique en employant, pour 30 grammes de toluène, 45 grammes de chlorure d'aluminium pulvérisé et fraîchement préparé, 4 grammes de chlorure cuivreux pur, et faisant passer 5 litres d'oxyde de carbone et 2-3 litres d'acide chlorhydrique. On précipite ensuite le produit de la réaction par l'eau glacée, et l'on fait passer un courant de vapeur d'eau. En opérant ainsi, 30 grammes de toluène fournissent 20-22 grammes d'aldéhyde p-toluique.

Aldéhydes aromatiques non saturées. — Les aldéhydes aromatiques non saturées s'obtiennent par condensation d'une aldéhyde aromatique avec l'aldéhyde acétique, d'après l'équation :

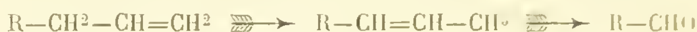


$$R{-}CHO + CH^3{-}CHO = R{-}CH{=}CH{-}CHO + H^2O$$

Nous en verrons un exemple à propos de l'aldéhyde cinnamique.

(1) Gattermann et Koch, *D. Chem. Ges.*, XXX, 1622.

Aldéhydes-phénols et aldéhydes-éthers phénoliques. — 1. La plupart des aldéhydes-phénols ou éthers phénoliques dont nous aurons à nous occuper ici, s'obtiennent par oxydation de produits naturels étudiés déjà, et contenant une chaîne allylique ou propénylique. Il est aisé de comprendre qu'une chaîne propénylique $—CH=CH—CH^3$ se transforme plus facilement qu'une chaîne allylique $—CH^2—CH=CH^2$ en groupement aldéhydique CHO. Or, les corps à chaîne allylique sont plus fréquents dans la nature que ceux à chaîne propénylique ; il y aura donc intérêt, comme nous l'avons d'ailleurs déjà dit, à opérer l'isomérisation avant de procéder à l'oxydation, selon le processus :



Nous étudierons ces diverses transformations à propos de la vanilline, de l'aldéhyde anisique et du pipéronal.

2. Les aldéhydes-phénols peuvent s'obtenir par oxydation des alcools correspondants ; ainsi l'oxydation de la saligénine ou alcool salicylique donne de l'aldéhyde salicylique.

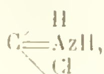
3. Une méthode générale de préparation des aldéhydes-phénols, sur laquelle nous aurons l'occasion de revenir à propos de l'aldéhyde salicylique, consiste à condenser les phénols avec le chloroforme en solution alcaline. On obtient généralement, à l'aide de ce procédé, un mélange des isomères 1.2 et 1.4.

4. La méthode de M. Bouveault (1) a permis de préparer un certain nombre d'aldéhydes-éthers phénoliques.

(1) Bouveault, *Bull. Soc. chim.* (3), XVII, 943.

5. M. Gattermann (1), guidé par l'idée que l'acide cyanhydrique, ou certains de ses dérivés, pouvait exister sous la forme tautomère C = AzH, a supposé qu'il était possible de le fixer sur les substances aromatiques en présence du chlorure d'aluminium, tout comme l'oxyde de carbone.

Comme on connaît une combinaison double d'acide cyanhydrique et d'acide chlorhydrique,



qui peut être considérée comme le chlorure de l'acide imidoformique, on pouvait supposer qu'en faisant réagir cette combinaison sur les éthers du phénol, on obtiendrait, non pas directement des aldéhydes, mais leurs imides, d'après l'équation :



Des imides il est ensuite facile de passer aux aldéhydes par l'action des acides ou des alcalis.

L'expérience a confirmé ces vues, et M. Gattermann a préparé, au moyen de l'anisol, du phénétol et des éthers du crésol, les adéhydes correspondantes avec des rendements presque quantitatifs.

Il donne, comme exemple de ce procédé, la préparation de l'adéhyde de l'éther méthylique de l'o-crésol exécutée par M. Frenzel. D'autres aldéhydes ont été préparées par les élèves de M. Gattermann. Les rendements ont toujours atteint au moins 80 p. 100 de la théorie.

MM. Gattermann et Berchelmann (2) ont étudié la même réaction avec les phénols et trouvé que, dans

(1) Gattermann, *D. Chem. Ges.*, XXXI, 1149.
(2) Gattermann et Berchelmann, *D. Chem. Ges.*, XXXI, 1765.

bien des cas, elle s'accomplit presque quantitativement. Nous indiquerons, comme exemple, la préparation de l'aldéhyde p-oxybenzoïque.

On ajoute peu à peu 30 grammes de chlorure d'aluminium en poudre fine à un mélange refroidi avec de la glace et du sel marin, de 20 grammes de phénol, 20 grammes d'acide cyanhydrique anhydre et 30 grammes de benzène. Il se forme d'abord du phénolate d'aluminium en même temps qu'il se produit un dégagement d'acide chlorhydrique. On chauffe ensuite le mélange à 40°, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, en y faisant passer un courant modéré d'acide chlorhydrique sec. Au bout de quatre heures, on laisse refroidir et on verse avec précaution le produit sur de la glace additionnée d'une petite quantité d'acide chlorhydrique. On entraîne par la vapeur d'eau le benzène et la majeure partie du phénol non attaqué, on sature de sel marin et on extrait au moyen de l'éther le résidu de la distillation. Après évaporation de l'éther, on reprend le résidu avec une solution de bisulfite de sodium, puis on met en liberté l'aldéhyde à l'aide de l'acide sulfurique, enfin on extrait au moyen de l'éther. Dans ce cas, MM. Gattermann et Berchelmann n'obtiennent que 30 p. 100 du rendement théorique.

D'autres aldéhydes ont été préparées avec de meilleurs rendements :

Aldéhyde de l'o-crésol, rendement..	35-40 p. 100 de la théorie.
— du m-crésol	45-50 p. 100 —
— du thymol...............	Presque quantitatif.
— m-méthoxy-p-oxybenzoïque..................	80 p. 100 de la théorie.
1-4-oxynaphtaldéhyde..............	90 p. 100 —
Aldéhyde résorcylique..............	Presque quantitatif.
— orcylique	Quantitatif.

Plus récemment, MM. Gattermann et Kobner (1) ont simplifié la méthode que nous venons de décrire en ce sens que l'on peut employer aussi, comme agent de condensation, le chlorure de zinc et que l'on peut même quelquefois s'en passer complètement, comme, par exemple, dans les cas de la résorcine, de l'orcine et de la phloroglucine. Cette modification présente l'avantage que l'on peut employer comme dissolvant l'éther, dans lequel les phénols polyvalents sont plus facilement solubles que dans le benzène. Dans bien des cas, il a été possible alors d'isoler les chlorhydrates d'aldimides qui sont insolubles dans l'éther.

CITRAL, $C^{10}H^{16}O$

État naturel. — En 1888 les chimistes du laboratoire Schimmel découvraient, dans l'essence de *Backhousia citriodora*, une aldéhyde, le citral, qui ne devait pas tarder à prendre dans la chimie des terpènes une des premières places. Les mêmes auteurs démontraient, peu de temps après, la présence du citral parmi les constituants de l'essence de citron (6-8 p. 100), de l'essence de lemon grass (en quantité très abondante), de l'essence de fruits de citronelle (30 p. 100). Plus tard M. Dodge a trouvé aussi, dans l'essence de lemon grass, l'aldéhyde $C^{10}H^{16}O$ pour laquelle il a proposé le nom d'aldéhyde citriodorique, qui n'a pas prévalu. Depuis, ce composé a été reconnu identique avec l'aldéhyde obtenue par oxydation du géraniol et du linalol; on l'a décelé dans un certain nombre d'huiles essen-

(1) Gattermann et Kobner, *D. Chem. Ges.* XXXII, 278.

tielles : petit-grain citronnier, oranges, mandarines, etc.

Il a donné lieu à un nombre très considérable de travaux.

C'est de l'essence de lemon grass, ou essence de verveine des Indes (*Andropogon citratus* D. C., famille des Graminées), qu'on extrait industriellement le citral devant servir à la préparation de l'ionone ou violette artificielle. En ces derniers temps la question de savoir si le citral est ou non la seule aldéhyde abondamment contenue dans l'essence de lemon grass a été très vivement agitée. Ce n'est qu'après avoir exposé l'histoire du citral que nous pourrons aborder les discussions qui se sont élevées à ce sujet.

Extraction. — Le citral peut être extrait de l'essence de lemon grass par simple distillation fractionnée dans le vide. On recueille la portion qui passe entre 115 et 120° sous 20 millimètres.

On peut aussi mettre à profit la propriété qu'il possède de fournir, dans certaines circonstances, une combinaison bisulfitique double décomposable par le carbonate de sodium.

Il convient d'opérer de la façon suivante : On agite 200 grammes d'essence de lemon grass avec un poids égal d'une solution concentrée de bisulfite de sodium et avec une petite quantité d'éther, puis on abandonne le tout dans un endroit frais pendant plusieurs heures, pour permettre à la combinaison bisulfitique de se déposer à l'état cristallisé. On lave avec de l'éther les cristaux formés et l'on soumet à un nouveau traitement au bisulfite le produit résultant de l'évaporation de l'éther ; on isole ainsi de nouvelles portions de combinaison bisulfitique. Après lavage à l'éther du

produit cristallisé, on le décompose par addition de carbonate de sodium. Le produit régénéré renferme un peu de méthylheptènone, du citral et des traces de citronellal. En séparant la portion qui distille en premier, qui est constituée par la méthyheptènone, on obtient du citral à peu près pur. M. Tiemann (1), en opérant sur 200 grammes d'essence, a isolé 120 grammes de citral, soit 60 p. 100.

Plus récemment, M. Tiemann (2) a montré qu'on peut transformer quantitativement le citral en sa combinaison bisulfitique normale, $C^9H^{15}-CH(OH)(SO^3Na)$, si l'on prend soin d'employer une solution de bisulfite de sodium renfermant une quantité suffisante, mais non excessive, d'acide libre, ce qu'on réalise en ajoutant un peu d'acide acétique on en employant une solution de sulfite de sodium cristallisé $SO^3Na^2+7H^2O$ à laquelle on a ajouté un peu plus d'une molécule d'acide acétique pour une molécule de sel.

On agite 100 parties de citral avec une dissolution de 100 parties de sulfite de sodium dans 200 parties d'eau additionnées de 25 parties d'acide acétique. On peut ajouter un peu d'éther pour augmenter la surface de contact. Au bout de quelques minutes on obtient une masse cristalline qu'on presse, triture et lave avec de l'éther ; au besoin on la lave avec un peu d'alcool et on la comprime à nouveau. Le rendement en combinaison cristallisée est quantitatif, si l'on part du citral lui-même.

La combinaison bisulfitique normale se décompose facilement. Si l'on essaye de la dissoudre dans l'eau en chauffant doucement, on constate en général un com-

(1) Tiemann, *Bull. Soc. chim.* (3), XIX, 894.
(2) Tiemann, *Bull. Soc. chim.* (3), XXI, 212.

mencement de décomposition, et une petite quantité de citral se sépare avant la dissolution complète du sel.

On peut transformer quantitativement le citral par en combinaison bisulfitique normale peu soluble, mais il est impossible de l'en régénérer quantitativement. Ainsi, en décomposant immédiatement par la soude la combinaison bisulfitique en suspension dans de l'eau recouverte d'éther, on a des pertes de citral variant généralement entre 10 et 15 p. 100 et pouvant dépasser cette limite.

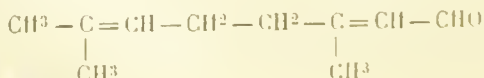
Préparation. — Nous avons eu l'occasion de dire, à propos de l'identification du linalol et du géraniol, que ces alcools donnent du citral par oxydation chromosulfurique. Nous n'insisterons pas sur cette préparation qui n'a aucun intérêt industriel, mais qui, par contre, a une grande importance théorique.

Propriétés physiques. — Le citral est un liquide inactif sur la lumière polarisée, possédant une odeur citronnée. Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Sa densité à 15° est de 0,8972 ; à 16°,5, de 0,8917 ; à 20°, de 0,889.

Il s'altère très facilement, aussi doit-on de préférence le distiller dans le vide ; il bout à 228-229° sous la pression normale ; à 117-118° sous 20 millimètres ; à 110-112° sous 12 millimètres.

L'indice de réfraction du citral $n_D = 1,48033$ à 16°,5.

Propriétés chimiques. — Le citral est, avons-nous dit, l'aldéhyde correspondant au géraniol ; sa formule de constitution est donc la suivante :



$$CH^3 - \underset{\underset{CH^3}{|}}{C} = CH - CH^2 - CH^2 - \underset{\underset{CH^3}{|}}{C} = CH - CHO$$

Comme corps non saturé et comme aldéhyde, il donne avec le bisulfite de sodium plusieurs combinaisons que M. Tiemann (1) a récemment étudiées :

1° La *combinaison bisulfitique normale*,



$$C^9H^{15}CH(OH)(SO^3Na)$$

qui prend naissance dans les circonstances que nous avons indiquées à propos de l'extraction du citral ;

2° Le *dihydrosulfonate stable*, $C^9H^{17}(SO^3Na)^2.CHO$;

3° Le *dihydrosulfonate insoluble*, $C^9H^{17}(SO^3Na)^2.CHO$.

Ce dernier corps pouvant servir, comme nous l'avons vu, à doser le citral, nous allons en indiquer la préparation : On dissout 350 grammes de sulfite de sodium, $SO^3Na^2+7H^2O$, dans un litre d'eau et l'on ajoute un peu de phtaléine de façon à obtenir une coloration rose ; on agite ensuite cette solution avec 100 grammes de citral pur, en ayant soin d'ajouter peu à peu de l'acide sulfurique titré (à 20 p. 100 environ), de façon à empêcher la réaction de devenir fortement alcaline. On doit veiller à ce que la solution soit toujours colorée en jaune clair, c'est-à-dire qu'elle reste faiblement alcaline, pour éviter la précipitation de la combinaison bisulfitique normale qui se forme exclusivement en solution acide. Le citral se dissout totalement dès que l'on a versé 64gr,5 d'acide sulfurique SO^4H^2 pour neutraliser, à condition d'employer du citral pur et d'opérer avec les quantités indiquées. A partir de ce moment, la liqueur neutralisée ne redevient plus alcaline après un certain temps. La réaction s'effectue suivant l'équation :

$$C^9H^{15}.CHO + 2SO^3Na^2 + SO^4H^2 = C^9H^{17}(SO^3Na)^2.CHO + SO^4Na^2$$

(1) Tiemann, *Bull. Soc. chim.* (3), XXI, 212.

4° L'*hydromonosulfonate*, $C^9H^{16}(SO^3Na).CHO$.

Nous n'allons maintenant décrire, parmi les autres dérivés du citral, que ceux qui peuvent servir à son identification.

En ajoutant au citral une solution alcoolique de chlorhydrate d'hydroxylamine additionnée de carbonate de sodium, on obtient l'*oxime*, $C^{10}H^{16}:AzOH$, qui, distillée sous la pression normale ou chauffée avec deux fois et demie son poids d'anhydride acétique, fournit le *nitrile géranique*, $C^{10}H^{15}Az$, bouillant à 110° sous 10 millimètres. Cette réaction est caractéristique.

L'acide *citryl-β-naphtocinchoninique*, dont le procédé de préparation a été indiqué plus haut, fond à 197°. Par une seconde cristallisation on peut élever à 199-200° ce point de fusion.

L'action de la semicarbazide sur le citral mérite d'être étudiée avec quelques détails.

En 1896, MM. Barbier et Bouveault obtinrent, dans l'action de la semicarbazide sur l'essence de lemon grass, trois *semicarbazones* fondant à 171, 135 et 160°, cette dernière en très faible quantité. Les chimistes français conclurent de ce fait qu'il existait dans l'essence de lemon grass au moins deux aldéhydes différant entre elles, soit par le déplacement d'une double liaison, soit par une isomérie stéréochimique éthylénique.

M. Tiemann a reconnu depuis que la semicarbazone fondant à 135° est un mélange des deux autres.

Ce fait a été confirmé récemment par M. Bouveault (1), qui a publié une fort intéressante étude sur cette question.

On peut, selon le mode de préparation qu'on em-

(1) Bouveault, *Bull. Soc. chim.* (3), XXI, 419.

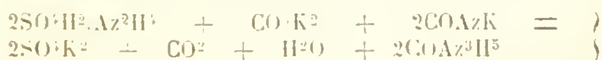
ploie, favoriser la formation de tel ou tel isomère :

1° Lorsqu'on traite le citral en solution hydroalcoolique par un mélange équimoléculaire de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium (milieu acétique), on obtient presque exclusivement le produit fusible à 135°, avec une trace fondant à 171°.

2° La méthode de M. Tiemann, qui consiste à additionner d'une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide, une solution de citral dans l'acide acétique cristallisable (milieu chlorhydrique), fournit une forte proportion (60-70 p. 100) de semicarbazone cristallisée en aiguilles fusibles à 164° (au lieu de 160° indiqué tout d'abord par MM. Barbier et Bouveault), le reste fondant à 135°.

3° Si l'on opère avec une solution hydroalcoolique de semicarbazide (milieu neutre), on obtient 10 p. 100 environ de cristaux fusibles à 171°, le reste fondant à 135°.

La solution hydroalcoolique de semicarbazide s'obtient en traitant le sulfate d'hydrazine en solution aqueuse (1 molécule pour 1 litre), successivement par une demi-molécule de carbonate de potassium, ensuite par une molécule de cyanate, attendant vingt-quatre heures, puis précipitant le sulfate de potassium par l'alcool :



$$\left.\begin{array}{l} 2SO^4H^2.Az^2H^4 + CO^3K^2 + 2COAzK = \\ 2SO^4K^2 + CO^2 + H^2O + 2COAz^3H^5 \end{array}\right\}$$

Après avoir filtré à la trompe, on étend d'alcool jusqu'à 1500 centimètres cubes pour une molécule.

Dans tous les cas, le mélange de liqueur semicarbazique et d'aldéhyde est abandonné à froid pendant vingt-quatre heures. La semicarbazone précipitée par l'eau est filtrée à la trompe, lavée au carbonate de sodium, puis à l'eau, enfin séchée.

La séparation des semicarbazones isomères peut ensuite être effectuée de la façon suivante :

Le mélange séché est finement pulvérisé et soumis à des épuisements répétés au moyen de l'éther à 65° bouillant. Le liquide, filtré à chaud, abandonne par refroidissement des cristaux fondant à 135° ; les eaux mères éthérées, concentrées, fournissent encore le même produit. Il reste sur le filtre une semicarbazone qu'on lave au même dissolvant, jusqu'à ce que son point de fusion atteigne 160°. On la fait alors cristalliser dans l'alcool, qui l'abandonne par refroidissement sous la forme de belles lamelles, fusibles à 171°, assez solubles à chaud, presque insolubles à froid dans l'alcool, pratiquement insolubles dans l'éther.

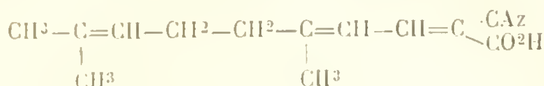
Les eaux mères alcooliques, concentrées, laissent déposer des aiguilles fondant à 160°, dont le point de fusion peut être élevé à 164° par une seconde cristallisation. Ce produit est plus soluble dans l'alcool que le précédent ; il est très légèrement soluble dans l'éther.

Il convient maintenant d'indiquer une méthode permettant de dédoubler la semicarbazone fusible à 135°. Dissoute à chaud dans l'éther acétique, elle s'en dépose sans modification ; mais une solution saturée à froid, soumise à l'évaporation lente, abandonne deux sortes de cristaux, des lamelles enchevêtrées recouvertes de petites sphères formées d'aiguilles groupées concentriquement. Les lamelles sont assez solubles dans l'éther, les aiguilles le sont moins ; les points de fusion de ces deux sortes de cristaux sont différents. On peut les purifier en les faisant recristalliser séparément.

En résumé, il existe deux semicarbazones du citral, fusibles, l'une à 164°, l'autre à 171° ; le mélange des

deux, en proportions convenables, fond à 135°.

On connaît, outre l'acide citryl-β-naphtocinchoninique et les semicarbazones, un dérivé caractéristique du citral, l'*acide citrylidène-cyanacétique*,



Ce corps a été préparé pour la première fois par M. Tiemann (1). On l'obtient en agitant une solution d'acide cyanacétique (1 partie) dans la soude en excès avec du citral (1 partie). On acidule lorsque tout est dissous, et l'on fait cristalliser le produit dans le benzène bouillant. Les rendements atteignent 92-95 p. 100. L'acide citrylidène-cyanacétique fond à 122°. Il se présente sous la forme de prismes jaunes solubles dans les dissolvants organiques, sauf la ligroïne. On peut enlever complètement le citral renfermé dans une essence en agitant celle-ci pendant un temps suffisamment long avec une solution alcaline de cyanacétate de sodium.

Le citral se combine avec l'acétone en présence des agents alcalins pour donner la *pseudoionone*, $C^{13}H^{20}O$, composé acyclique qui se transforme facilement en son isomère cyclique, l'*ionone*. Nous étudierons, au chapitre consacré aux cétones, ces deux intéressants composés, nous les signalons pour le moment, uniquement dans le but de faire remarquer qu'ils constituent des dérivés caractéristiques du citral.

Ajoutons enfin que le citral se dédouble en méthylhepténone et aldéhyde acétique sous l'influence du

(1) TIEMANN, *D. Chem. Ges.*, XXXI, 3324.

carbonate de potassium ; en acétone, acide lévulique et acide oxalique par oxydation.

L'essence de lemon grass contient-elle une seule ou plusieurs aldéhydes de la formule $C^{10}H^{16}O$? — En 1896, MM. Barbier et Bouveault (1) avaient admis l'existence de trois aldéhydes isomériques de la formule $C^{10}H^{16}O$, dans l'essence de lemon grass.

D'après M. Tiemann, le citral est la seule partie essentielle de nature aldéhydique contenue dans cette essence. L'opinion du distingué chimiste allemand repose sur les expériences suivantes qui méritent d'être exposées avec quelques détails :

L'essence de lemon grass étudiée par M. Tiemann (2) déviait le plan de polarisation de la lumière de — 3°45′ sous une épaisseur de 10 millimètres.

1° En extrayant les portions aldéhydique et cétonique de 200 grammes de cette essence au moyen du bisulfite, puis isolant la méthylhepténone par distillation fractionnée, on obtient 120 grammes (soit un rendement de 60 p. 100) de citral pur, bouillant à 110-112° sous 12 millimètres, rigoureusement inactif et donnant l'acide α-citryl-β-naphtocinchoninique.

Le résidu huileux non combiné au bisulfite renferme encore de notables quantités de citral. son poids n'est que de 65 grammes, il ne peut donc contenir en proportion considérable aucune autre aldéhyde. Pour débarrasser cette huile de la totalité du citral, il suffit de la chauffer pendant quelque temps avec de la potasse alcoolique, le citral est polymérisé, le restant est en-

(1) Barbier et Bouveault. *C. R.*, CXXI, 1159 ; CXXII, 84, 393, 1422.

(2) Tiemann, *Bull. Soc. chim.* (3), XIX, 893.

traîné par la vapeur d'eau. On recueille ainsi 30 grammes (soit 15 p. 100) de produit exempt de citral et d'autres aldéhydes, produit déviant de — 21°55'. En additionnant cette substance active d'un liquide inactif de façon à ramener le poids total à 200 grammes, on voit qu'on arrive à une déviation de — 3°.17', voisine de la déviation primitive de l'essence (— 3° 45'). Il en résulte que l'activité optique de l'essence de lemon grass est due exclusivement aux parties constituantes non aldéhydiques qui ne représentent guère que les 15 p. 100 de l'essence.

2° En traitant 50 grammes d'essence de lemon grass (déviation, — 3°45') par une solution de 50 grammes de chlorhydrate de semicarbazide et de 50 grammes d'acétate de sodium dans l'alcool dilué, on obtient, au bout de deux jours de repos, environ 55 grammes de semicarbazones cristallisées fusibles entre 130 et 171°, comme cela a lieu dans le cas du citral. Or, 55 grammes de semicarbazone correspondent à environ 42 grammes de citral : par conséquent on est en droit de conclure que l'essence de lemon grass renferme environ 84 p. 100 de citral. Les substances non aldéhydiques, séparées par entraînement au moyen d'un violent courant de vapeur d'eau, puis chauffées avec de la potasse alcoolique pour détruire le citral et entraînées de nouveau, pèsent environ 7 grammes et sont constituées par du géraniol et des terpènes actifs. Ce mélange bout entre 70° et 130° sous 15 millimètres et dévie de — 21°35' pour une épaisseur de 100 millimètres. La déviation à gauche de l'essence de lemon grass devrait être dès lors les 7 cinquantièmes de — 21°35', soit — 3° environ : or elle est de — 3°45'; cette légère différence provient évidemment de ce qu'on ne peut éviter de petites

pertes lors qu'on isole les substances non aldéhydiques par la méthode indiquée. Il résulte d'ailleurs bien de ces observations que l'essence de lemon grass ne peut pas renfermer des quantités appréciables d'aldéhydes actives.

3° M. Dœbner a comparé les résultats qualitatifs et quantitatifs obtenus en traitant par l'acide pyruvique et la β-naphtylamine, d'une part le citral pur, d'autre part l'essence de lemon grass. Il a conclu de ses expériences que l'essence de lemon grass ne renferme, en quantité appréciable, aucun autre composé aldéhydique que le citral, qui est inactif. Il évalue la proportion de citral à environ 82 p. 100.

M. Dœbner a démontré que le citral du commerce, comme l'essence de lemon grass, renferment de faibles proportions de citronellal.

4° Pour déterminer sûrement la nature des portions aldéhydiques de l'essence de lemon grass, M. Tiemann a employé le procédé suivant : on prépare les produits de condensation de ces aldéhydes avec l'acétone, on transforme ces produits en semicarbazones correspondantes qu'on purifie par la vapeur d'eau. Ces semicarbazones régénèrent par décomposition au moyen de l'acide sulfurique les produits de condensation des aldéhydes en question et de l'acétone, dans un parfait état de pureté. L'essence de lemon grass fournit toujours, dans ces conditions, de la pseudoionone, c'est-à-dire le produit de la condensation du citral avec l'acétone en solution alcaline.

De ces expériences M. Tiemann tire la conclusion suivante : le citral est le seul constituant aldéhydique important de l'essence de lemon grass.

L'opinion de M. Ziegler (1) n'est point telle. Ce chimiste a publié un travail au sujet de la fabrication d'une « essence de violette » que M. Tiemann considère comme identique avec l'ionone. D'après lui, la « pseudo-essence de violette » obtenue par condensation des « aldéhydes de l'essence de lemon grass » avec l'acétone au moyen d'une solution aqueuse de chlorure de chaux, en présence d'alcool et d'une petite quantité de nitrate de cobalt, fournit une semicarbazone fusible à 143°. Du fait que le dérivé correspondant obtenu par M. Tiemann avec la pseudo ionone fond entre 140 et 152°, M. Ziegler conclut que son produit provient, non pas du citral, mais bien d'aldéhydes encore inconnues existant dans l'essence de lemon grass. Il base en outre son affirmation sur des différences de même nature entre les dérivés de l'ionone, d'une part, et de l' « essence de violette » de MM. Fritzsche et Cie d'autre part.

D'après M. Stiehl, l'essence de lemon grass renfermerait au moins trois aldéhydes $C^{10}H^{16}O$, donnant toutes à froid des combinaisons bisulfitiques normales,



$$C^{10}H^{16}(OH).SO^3Na$$

mais se comportant différemment vis-à-vis du bisulfite à chaud.

Il a dénommé ces trois aldéhydes : *citral*, *aldéhyde citriodorique*, *allolémonal*.

La combinaison bisulfitique du citral se convertit à chaud, d'après M. Stiehl, en sel de sodium soluble d'un véritable acide sulfonique, cette combinaison ne

(1) ZIEGLER, *Journ. prakt. Chem.* (2), LVIII, 493.

régénérant plus l'aldéhyde sous l'action de la soude ou du carbonate de sodium.

La combinaison bisulfitique de l' « aldéhyde citriodorique » se convertirait aussi, à chaud, en un sel soluble, $C^{10}H^{16}O.2\,SO^3NaH$, mais différant du précédent en ce qu'il serait décomposable par la soude caustique avec régénération d'aldéhyde citriodorique.

Quant à la combinaison bisulfitique de l' « allolémonal », elle serait décomposée par la chaleur seule en bisulfite de sodium et « allolémonal » inaltéré.

C'est sur ces considérations que M. Stiehl base la séparation des trois aldéhydes dont il admet l'existence. Il appuie son hypothèse sur la détermination des constantes physiques de ces produits et de leurs principaux dérivés. Les différences observées ne sont pas toujours sensibles et il nous semble qu'elles constituent des arguments bien faibles en faveur de l'individualité distincte des trois substances.

M. Tiemann a d'ailleurs réduit à néant ces conclusions par une magnifique étude des diverses combinaisons du citral avec les bisulfites alcalins. Cette étude a été signalée plus haut, il suffira donc de s'y reporter.

Restait à expliquer le fait que le citral donne deux semicarbazones distinctes fusibles, l'une à 164°, l'autre à 171°, dont les proportions varient selon l'origine du citral employé. L'isomérie ne peut être due à la stéréochimie de l'azote qui n'expliquerait pas que des citrals d'origines diverses, traités d'une manière identique, pussent fournir des mélanges de semicarbazones en proportions différentes.

M. Tiemann admet l'existence de deux citrals : le

citral a et le *citral b*, présentant la stéréoisomérie éthylénique.

Le citral *a* est stable vis-à-vis des acides, le citral *b* est stable vis-à-vis des bases : les acides transforment partiellement le citral *b* en citral *a*, les bases réalisent la transformation inverse.

M. Bouveault, tout en considérant comme possible que les deux citrals présentent la stéréoisomérie éthylénique, préfère admettre que ces deux isomères diffèrent par la position d'une double liaison.

Quoi qu'il en soit, la condensation du citral avec l'acétone pour l'obtention de l'ionone s'effectuant en milieu alcalin, on est en droit d'admettre que c'est toujours le citral *b*, stable vis-à-vis des bases, qui entre en réaction.

La question que nous venons de traiter aura son intérêt lors de l'étude de l'ionone.

Applications. — La principale application du citral consiste dans la préparation de l'ionone ou violette artificielle.

On peut aussi faire usage du citral pour renforcer le parfum du citron. En ajoutant par exemple 7-8 p. 100 ou 22-23 p. 100 de citral à l'essence de citron, on obtient un produit dont le parfum est deux ou quatre fois plus fort. Si l'on veut employer le citral sans essence, on peut faire la solution suivante (1) :

Citral...........................	75 grammes.
Alcool à 95°........................	925 —

qui équivaut, comme puissance, à 1 kilogramme d'essence de citron. Le parfum du citral est, il faut bien le

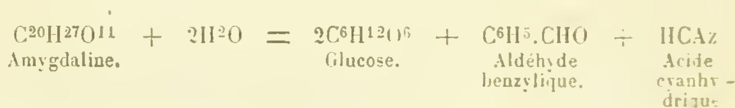
(1) SCHIMMEL, *Bulletin semestriel*, oct. 1896, 98.

dire, fort loin d'égaler, comme finesse, comme suavité, celui de l'essence de citron; on ne peut par conséquent pas, si l'on tient à la fraîcheur de l'arome, remplacer cette dernière substance par la première.

ALDÉHYDE BENZYLIQUE, C^7H^6O

Essence d'amandes amères.

État naturel. — L'aldéhyde benzylique se trouve dans un certain nombre d'huiles essentielles et notamment dans l'essence d'amandes amères. Elle provient du dédoublement de l'*amygdaline*, $C^{20}H^{27}AzO^{11}$, sous l'influence d'un ferment spécial, l'*émulsine* ou *synaptase* :



$$\underset{\text{Amygdaline.}}{C^{20}H^{27}O^{11}} + 2H^2O = \underset{\text{Glucose.}}{2C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Aldéhyde benzylique.}}{C^6H^5.CHO} + \underset{\text{Acide cyanhydrique}}{HCAz}$$

Préparation. — Nous n'insisterons pas davantage sur la préparation de l'aldéhyde benzylique par dédoublement de l'amygdaline.

On doit à MM. Lauth et Grimaux (1) une méthode qui permet de l'obtenir industriellement. Elle consiste à oxyder au moyen du nitrate de plomb ou de cuivre le chlorure de benzyle $C^6H^5—CH^2Cl$ ou de chlorure de benzylidène $C^6H^5—CHCl^2$.

Dans un grand ballon de verre surmonté d'un réfrigérant à reflux, on chauffe un mélange de 1 kilogramme de chlorure de benzyle, 1 kilogramme de nitrate de plomb et 10 litres d'eau. Après trois ou quatre heures.

(1) Lauth et Grimaux, *Bull. Soc. chim.* (2), VII, 254.

on distille. On recueille l'aldéhyde et on agite avec douze ou quinze fois son volume d'une solution concentrée de bisulfite de sodium à 27° B. Il se forme un magma cristallin qu'on peut purifier par lavage à l'alcool.

Il est préférable de dissoudre la combinaison bisulfitique dans l'eau chaude et de laver ensuite cette solution à l'éther (1).

On décompose ensuite la combinaison bisulfitique en solution dans l'eau par le carbonate de sodium et on distille dans un courant de vapeur d'eau l'aldéhyde mise en liberté.

C'est ainsi que se prépare l'aldéhyde benzylique qu'on rencontre dans le commerce sous le nom d'essence d'amandes amères artificielle. Ce produit renferme toujours des combinaisons chlorées dans le noyau benzénique, impuretés qui nuisent au parfum.

Décrivons le procédé de la Société chimique des usines du Rhône, dont nous avons déjà dit quelques mots au commencement de ce chapitre (brevet du 24 mars 1898, n° 276258).

On mélange, dans un appareil muni d'un agitateur :

Toluène	300 kilos.
Acide sulfurique à 65 p. 100	700 —

On ajoute peu à peu, en agitant fortement, 90 kilogrammes de bioxyde de manganèse précipité en poudre fine. La température est maintenue vers 40°. Après addition de la totalité du peroxyde de manganèse, on agite pendant quelque temps pour terminer la réaction.

(1) Grimaux. *Communication particulière.*

On distille ensuite à la vapeur d'eau le mélange de toluène et d'aldéhyde benzylique et on sépare ce dernier corps comme il a été dit plus haut.

Propriétés. — L'aldéhyde benzylique est un liquide incolore, de densité de 1°,05 à 15°, bouillant à 179°,5-180°, soluble dans l'eau jusqu'à la proportion de 3 p. 100 et dans toute proportion dans l'alcool et dans l'éther.

Elle donne avec le bisulfite de sodium une combinaison solide.

Par oxydation, elle se transforme avec la plus grande facilité en *acide benzoïque*; aussi doit-on la conserver dans des flacons parfaitement remplis.

Sous l'influence de l'hydrogène naissant elle se convertit en *alcool benzylique*, $C^6H^5-CH^2OH$, *hydrobenzoïne* et *isohydrobenzoïne*.

La potasse alcoolique à l'ébullition la transforme en acide benzoïque et alcool benzylique.

Elle se combine avec l'acide cyanhydrique pour donner le *phénylo.xyacétonitrile*, $C^6H^5-CHOH-CAz$, que l'on rencontre d'ailleurs dans l'essence d'amandes amères naturelle.

Ajoutons enfin que, sous l'action de la potasse alcoolique en présence de l'acide cyanhydrique, deux molécules d'aldéhyde benzoïque se condensent pour donner la *benzoïne*, $C^6H^5-CHOH-CO-C^6H^5$.

Essai de l'aldéhyde benzylique. — L'essence d'amandes amères, qu'elle soit naturelle ou artificielle, est exposée à la fraude par l'essence de mirbane. Pour reconnaître cette falsification on commence par enlever l'acide cyanhydrique, s'il y a lieu, en agitant 10 parties d'essence avec 3 parties de chlorure ou de sulfate ferreux, 6 parties de chaux éteinte et de l'eau. On oxyde

ensuite l'aldéhyde par un excès de permanganate de potassium ; l'odeur de l'essence d'amandes amères disparaît pour ne laisser subsister que celle de l'essence de mirbane.

Il vaut mieux employer le procédé suivant : Dans une fiole dont le col est divisé en dixièmes de centimètre cube, on ajoute à 10 centimètres cubes d'essence, 35 centimètres cubes environ de solution bisulfite de sodium de densité au moins égale à 1,225. On agite, on étend d'eau tiède jusqu'à ce qu'on atteigne l'échelle de la graduation et on rassemble l'essence de mirbane insoluble dans le bisulfite en ajoutant 3 centimètres cubes de benzène dont on tient compte dans la lecture. Le nitrobenzène peut être caractérisé en le transformant en aniline par la méthode connue.

Il peut y avoir intérêt à reconnaître si une essence d'amandes amères est naturelle ou artificielle. On sait que le produit artificiel renferme des produits chlorés dans le noyau benzénique, produits dont il est extrêmement difficile, sinon impossible, de se débarrasser entièrement. Il suffit de rechercher le chlore dans la substance dont on désire connaître l'origine.

Pour cela, on imbibe d'essence un morceau de papier buvard qu'on fait brûler sous un vase de Bohême dont on a préalablement arrosé les parois intérieures avec de l'eau distillée. Les vapeurs se condensent, on lave les bords du vase de Bohême avec une petite quantité d'eau qu'on filtre ensuite. L'addition de quelques gouttes de nitrate d'argent dans cette eau provoque un précipité ou un louche dû à la formation de chlorure d'argent, si le produit examiné renfermait de l'aldéhyde artificielle. Dans le cas où l'aldéhyde benzoïque artifi-

cielle aurait été, par une épuration préalable, debarrassée partiellement des produits chlorés qu'elle renferme, on répèterait plusieurs fois la même opération en employant toujours la même eau de lavage de façon à l'enrichir en chlore.

Applications. — L'aldéhyde benzoïque sert à préparer l'aldéhyde et l'acide cinnamiques, elle est très employée en savonnerie.

On a souvent constaté que les savons de coco parfumés avec l'essence d'amandes amères prennent une coloration jaune. Des essais ont été faits au laboratoire Schimmel en vue de déterminer les conditions à observer pour éviter cet inconvénient. Ils ont permis de formuler les conclusions suivantes : Que l'essence employée soit naturelle ou artificielle, c'est-à-dire renferme ou non de l'acide cyanhydrique, le séchage doit être effectué à une température ne dépassant pas 36°. Si l'essence renferme de l'acide cyanhydrique, on doit soigneusement éviter l'emploi d'un excès d'alcali qui provoquerait la formation de benzoïne. En outre, la température doit rester inférieure à 38° pendant l'addition du parfum au savon et ne pas dépasser 80° après introduction dans les formes.

ALDÉHYDE α-TOLUIQUE, C^8H^8O

Jacinthe.

Préparation. — L'aldéhyde α-toluique (aldéhyde phénylacétique), $C^6H^5—CH^2—CHO$, s'obtient par distillation de l'α-toluate et du formiate de calcium (1).

(1) Cannizzaro, *Ann. Chem.* CXIX, 254.

M. Etard (1) a préparé cette aldéhyde en traitant l'éthylbenzène par le chlorure de chromyle et décomposant par l'eau la combinaison formée.

Elle prend encore naissance lorsqu'on distille avec l'acide sulfurique étendu l'acide phényloxyacrylique, ou qu'on chauffe l'acide α-phényllactique avec l'acide sulfurique étendu à 130° :



$$C^6H^5-CH^2-CHOH-CO^2H = C^6H^5-CH^2-CHO + H-CO^2H$$

Le glycol styrolénique, chauffé avec l'acide sulfurique, en fournit aussi (2) :



$$C^6H^5-CHOH-CH^2OH = H^2O + C^6H^5-CH^2-CHO$$

MM. Erlenmeyer et Lipp (3) mélangent 1 molécule d'acide phénylchloro-β-lactique,



$$C^6H^5-CHOH-CHCl-CO^2H,$$

avec cinq fois son poids d'eau et ajoutent 2 molécules de soude caustique dissoutes dans trois fois leur poids d'eau. Ce mélange est soumis à l'ébullition et additionné alors de 3/4 de molécule d'acide sulfurique étendu de trois fois son poids d'eau. L'aldéhyde formée est entraînée par la vapeur d'eau.

Ajoutons enfin que M. Forrer (4) a obtenu l'aldéhyde α-toluique au moyen de l'acide phénylchlorolactique, $C^6H^5-CHCl-CHOH-CO^2H$.

Propriétés. — L'aldéhyde α-toluique bout à

(1) Etard, *Ann. Chim. Phys.* (5), XXII, 218.
(2) Zincke, *Ann. Chem.* CCXVI, 301.
(3) Erlenmeyer et Lipp, *Ann. Chem.* CCXIX, 182.
(4) Forrer, *D. Chem. Ges.*, XVII, 982.

193-194°. Elle est encore liquide à — 10°. Sa densité est de 1,085.

Traitée par la potasse alcoolique, elle se transforme en acide benzoïque. Elle donne avec le bisulfite de sodium la combinaison $C^6H^5.CH^2.CH(OH)SO^3Na$.

L'acide sulfurique la transforme en hydrocarbure, $C^{16}H^{12}$.

Son oxime, $C^6H^5—CH^2—CH=AzOH$, fond à 97-99° (1).

ALDÉHYDE CINNAMIQUE, C^9H^8O

Essence de cannelle artificielle.

État naturel. — On rencontre l'aldéhyde cinnamique en quantité très abondante dans l'essence de cannelle de Chine et dans l'essence de cannelle de Ceylan.

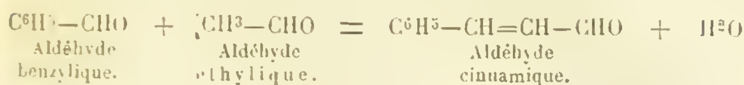
Extraction. — Si l'on veut extraire l'aldéhyde cinnamique d'un produit naturel, c'est sur l'essence de cannelle de Chine que l'on doit opérer. Cette essence est en effet plus riche en aldéhyde que l'essence de Ceylan et a une valeur commerciale moindre que cette dernière.

On agite, avec 90 parties de bisulfite à 30 p. 100, une solution alcoolique de 50 parties d'essence. Un précipité cristallin se forme qu'on purifie par des lavages à l'alcool et qu'on décompose par l'acide sulfurique. On purifie par distillation avec la vapeur d'eau l'aldéhyde mise en liberté (2).

Préparation. — On prépare industriellement l'aldéhyde cinnamique par condensation de l'aldéhyde

(1) Dollfus, *D. Chem. Ges.*, XXV, 1917.
(2) Peine, *D. Chem. Ges.*, XVII, 2109.

benzylique avec l'aldéhyde éthylique en présence de la soude :

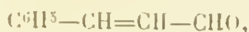


$$C^6H^5{-}CHO + CH^3{-}CHO = C^6H^5{-}CH{=}CH{-}CHO + H^2O$$

Aldéhyde benzylique. Aldéhyde éthylique. Aldéhyde cinnamique.

On mélange 10 parties d'aldéhyde benzoïque et 15 parties d'aldéhyde éthylique et l'on ajoute 900 parties d'eau et 10 parties d'une solution de soude à 10 p. 100. On maintient le mélange pendant 8-10 jours à la température de 30° en agitant fréquemment. On épuise au moyen de l'éther le produit de la réaction, on évapore le dissolvant et l'on rectifie le résidu dans le vide. L'aldéhyde cinnamique distille à 128-130° sous 20 millimètres de pression.

Propriétés. — L'aldéhyde cinnamique,



$$C^6H^5{-}CH{=}CH{-}CHO,$$

possède une odeur agréable de cannelle ; c'est un liquide clair, de densité 1,0497 à 20° par rapport à l'eau à 4°. Elle bout, avons-nous dit, à 128-130° sous 20 millimètres.

Par oxydation, on obtient l'acide benzoïque. En qualité de combinaison non saturée, elle fournit des produits d'addition.

Elle se comporte d'une façon analogue au citral vis-à-vis du bisulfite : on obtient soit la combinaison bisulfitique normale, soit les dérivés hydrosulfonés.

Il est bien évident que, tout comme l'aldéhyde benzylique qui sert à la préparer, l'aldéhyde cinnamique artificielle renferme des produits chlorés dont la présence est mise en évidence par la méthode indiquée plus haut.

ALDÉHYDE SALICYLIQUE, $C^7H^6O^2$

Essence de reine-des-prés.

Préparation. — L'aldéhyde salicylique, que l'on rencontre dans l'essence de reine-des-prés, peut s'obtenir par oxydation de la *salicine*, $C^{13}H^{18}O^7$, principe cristallisé que l'on rencontre dans certaines espèces de saules et de peupliers. Pour cela on mélange 3 parties de bichromate de potassium, 3 parties de salicine et 24 parties d'eau ; on ajoute ensuite, en une seule fois, une solution de 4 parties et demie d'acide sulfurique concentré dans 12 parties d'eau. La température s'élève spontanément à 60-70° ; on termine l'opération en chauffant légèrement, puis on distille.

L'aldéhyde salicylique, plus dense que l'eau, se rassemble au fond. On l'extrait au moyen de l'éther (1).

Le procédé de préparation le plus pratique de l'aldéhyde salicylique est le suivant qui a été indiqué par MM. Tiemann et Reimer (2), Tiemann et Herzfeld (3). On dissout 100 grammes de phénol dans une lessive de soude renfermant 200 grammes de soude et 350 grammes d'eau. On chauffe à 50-60° au bain-marie et au réfrigérant à reflux. Lorsque cette température se trouve atteinte, on ajoute, par petites quantités et en agitant constamment, 150 grammes de chloroforme.

Le produit entre en ébullition. On chauffe pendant deux ou trois heures pour terminer la réaction. On distille l'excès de chloroforme, on sature le produit restant par

(1) Piria, *Ann. Chim. Phys.* (2), LXIX, 281 ; Ettling, *Ann. Chem.*, XXXV, 241, et LIII, 77.
(2) Tiemann et Reimer, *D. Chem. Ges.*, IX, 423, 824.
(3) Tiemann et Herzfeld, *D. Chem. Ges.*, X, 63, 213.

l'acide sulfurique dilué, enfin on entraîne le résidu par un courant de vapeur d'eau.

Le produit entraîné consiste en aldéhyde salicylique (aldéhyde o-oxybenzoïque) et en phénol en excès ; le résidu contient de l'aldéhyde p-oxybenzoïque qu'on peut isoler de la façon suivante : on filtre rapidement ce résidu de façon à le débarrasser des matières résineuses qui le souillent, on extrait l'aldéhyde p-oxybenzoïque au moyen de l'éther et on la purifie par cristallisation. On en recueille environ 5 p. 100 du phénol employé.

Quant au produit entraîné par la vapeur d'eau, il est isolé par épuisement au moyen de l'éther. On concentre la solution éthérée et on l'agite pendant un temps assez long avec une solution concentrée de bisulfite de sodium. La combinaison bisulfitique est essorée, purifiée par un lavage à l'alcool et à l'éther, enfin, décomposée par un excès d'acide sulfurique dilué et tiède.

On extrait, au moyen de l'éther, l'aldéhyde mise en liberté, on évapore le dissolvant et l'on fractionne le résidu. On obtient ainsi 20-25 grammes d'aldéhyde salicylique pure.

Propriétés. — C'est une huile douée d'une odeur agréable, cristallisant à —20° et bouillant à 190°, à 196°,5 d'après Piria, à 182° selon Ettling. Sa densité est de 1,173 à 13°,5.

Elle est un peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. En solution aqueuse elle est colorée en violet foncé par les sels ferriques.

C'est un composé à fonction mixte, aldéhyde-phénol,



La potasse la transforme en acide salicylique. Elle donne une combinaison bisulfitique peu soluble dans l'eau.

Applications. — L'aldéhyde salicylique est employée comme succédané de l'essence de reine-des-prés. On peut aussi en faire usage pour la préparation artificielle de la coumarine. Nous verrons que cette dernière application est assez restreinte, étant donné que le prix de revient de la coumarine naturelle et moins élevé que celui de la coumarine artificielle.

VANILLINE, $C^8H^8O^3$

État naturel. — La vanilline est le principe odorant de la vanille. On la rencontre aussi dans le benjoin de Siam (Jannasch et Rump) dans plusieurs autres résines (Singer), dans les fleurs du *Nigritella suaveolens* (Lippmann).

Bucholz et Vogel considéraient le principe odorant de la vanille comme identique avec l'acide benzoïque. Wittstein, comme étant de la coumarine. C'est Vée (1) qui releva les erreurs de ses prédécesseurs, mais loin de reconnaître la nature vraie de la vanilline, il envisagea ce corps comme un acide particulier. Gobley (2), l'étudia et lui donna le nom de *vanilline*, Stokkeby (3), préféra celui d'*acide vanillique*.

La véritable composition de la vanilline fut reconnue par Carles (4), qui étudia plusieurs dérivés de ce corps, mais se trompa sur sa constitution. M. Tiemann et ses collaborateurs reproduisirent plus tard synthétiquement la vanilline et en firent une étude approfondie.

(1) Vée, *Journ. de Pharm.* (3), XXXIV, 413.
(2) Gobley, *Journ. de Pharm.* (3), XXXIV, 467.
(3) Stokkeby, *Zeitschr. f. Chem.*, 1865, 467.
(4) Carles, *Bull. Soc. chim.*, XVII, 12.

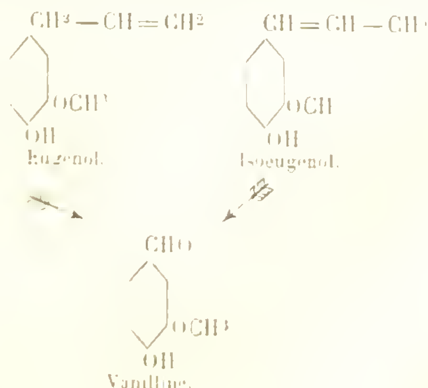
Préparation. — En 1874, MM. Tiemann et Haarmann, en oxydant la coniférine découverte en 1861 par Hartig, obtinrent de la vanilline ; mais ce ne fut guère que deux ans plus tard, lorsque M. de Laire eut fait breveter l'oxydation de l'acétyleugénol comme procédé de préparation de la vanilline, que ce corps devint un produit réellement industriel. Nombreux sont, aujourd'hui, les procédés qui permettent d'obtenir la vanilline à des conditions plus ou moins avantageuses.

Quelques-uns n'ont plus qu'un intérêt historique : tel celui qui consiste à oxyder la coniférine ou l'alcool coniférylique par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique et dont la découverte marque l'origine d'une ère nouvelle dans l'industrie des parfums.

D'autres méthodes de préparation de la vanilline sont ou peuvent devenir d'une application industrielle. C'est uniquement sur ces méthodes que nous insisterons.

Nous les diviserons en plusieurs séries.

I.— Oxydation de substances (eugénol et isoeugénol) qui ne diffèrent de la vanilline que par la présence d'une chaîne grasse non saturée allylique ou propénylique à la place du groupement aldéhydique CHO :



On peut oxyder directement l'*eugénol* qui se trouve à l'état naturel dans l'essence de girofle.

Toutefois, l'expérience a montré que la chaîne propenylique — CH=CH—CH^3 se transforme plus facilement en groupement aldéhydique — CHO que la chaîne allylique — CH^2—CH=CH^2. Il en résulte qu'il y aura tout intérêt à opérer l'oxydation non pas sur l'eugénol, mais sur l'isoeugénol.

En outre, les rendements sont insignifiants si l'on n'a pas soin de protéger, avant d'effectuer l'oxydation, le groupement phénolique libre OH.

C'est ainsi que M. G. de Laire fit breveter en 1876 une méthode de préparation de la vanilline consistant à oxyder l'*acétyleugénol* et que, en 1890, MM. Haarmann et Reimer et M. de Laire prirent des brevets pour préparer la vanilline par oxydation de l'*acétylisoeugénol* ou du *benzoylisoeugénol*.

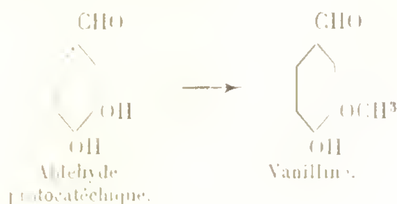
Depuis, plusieurs chimistes ont essayé d'arriver au même but en bloquant, au moyen de radicaux différents, le groupement phénolique. Les méthodes d'oxydation ont, elles-mêmes, subi des modifications. M. de Laire a fait breveter l'emploi du bioxyde de sodium, M. Preu celui du chlorure de chromyle, MM. Otto et Verley celui de l'ozone en opérant sur l'eugénol ou l'isoeugénol.

En résumé, cette première série de méthodes de préparation de la vanilline se réduit à deux procédés types :

1° Oxydation directe de l'eugénol ou de l'isoeugénol ;

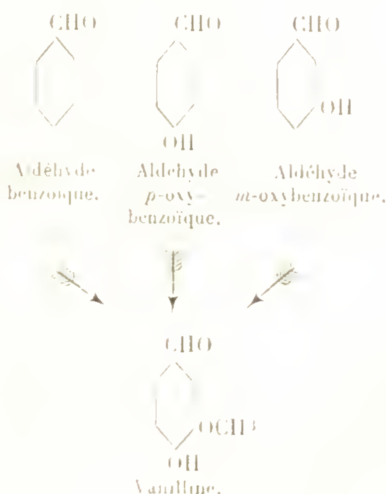
2° Oxydations de dérivés de l'eugénol et de l'isoeugénol dans lesquels le groupement phénolique se trouve bloqué.

II. — Transformation en vanilline de l'aldéhyde protocatéchique, qui n'en diffère que par un groupement OH à la place du groupe OCH^3



Aldéhyde protocatéchique. Vanilline.

III. — Transformation en vanilline de composés aldéhyde benzoïque, aldéhyde p-oxybenzoïque, aldéhyde m-oxybenzoïque) qui en diffèrent par l'absence, soit à la fois du groupement phénol et du groupement éther-phénol, soit simplement de l'un de ces deux groupements :

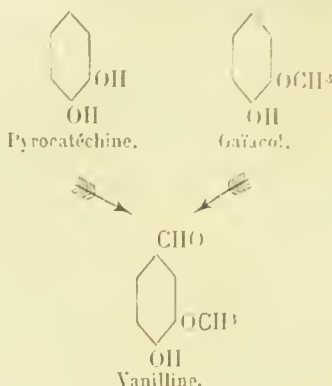


Aldéhyde benzoïque. Aldéhyde *p*-oxybenzoïque. Aldéhyde *m*-oxybenzoïque.

Vanilline.

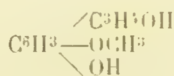
IV. — Transformation de substances qui ne renferment pas le groupement aldéhydique (pyrocatéchine, gaïa-

col) en vanilline par substitution de ce groupement CHO à un atome d'hydrogène du noyau benzénique :



Décrivons successivement les principales méthodes que nous venons d'énumérer.

Procédés d'obtention. — Il existe, dans diverses espèces de conifères, une substance appelée *coniférine*, qui n'est autre chose qu'un glucoside susceptible de se dédoubler, sous l'influence de l'*émulsine*, en glucose et *alcool coniférylique* :



MM. Haarmann et Tiemann (1) ont constaté, avons-nous dit, que, sous l'influence des agents oxydants, la coniférine et l'alcool coniférylique se transforment en vanilline. C'est sur cette observation que fut basée la première méthode de préparation artificielle de la vanilline. L'oxydation était opérée au moyen du mélange chromique.

(1) Haarmann et Tiemann. *D. Chem. Ges.*, VII, 613

En 1879, M. Sérullas rencontra dans le péricarpe de l'avoine un principe nouveau, l'*avénéine*, qui, par oxydation, fournit de la vanilline.

M. Schneider (1) obtint aussi de la vanilline en oxydant l'*olivile* au moyen du permanganate de potassium.

Préparation au moyen de l'eugénol. — Nous indiquerons tout d'abord les procédés permettant de transformer l'eugénol ou l'isoeugénol directement en vanilline, nous décrirons ensuite ceux qui consistent à éthérifier préalablement la fonction phénolique de l'eugénol ou de l'isoeugénol.

Transformation directe de l'eugénol et de l'isoeugénol en vanilline. — En 1876, M. Erlenmeyer (2), le premier, transforma l'eugénol en vanilline par oxydation au moyen du permanganate de potassium en solution alcaline. Mais les rendements obtenus par ce procédé sont insignifiants; il se forme surtout un polymère de l'eugénol, fusible à 130°.

Dans tous les cas, il sera plus avantageux d'opérer sur l'isoeugénol qu'on prépare au moyen de l'eugénol comme il a été dit plus haut (Voy. p. 154).

Depuis, de nouvelles tentatives ont été faites en vue de transformer directement l'eugénol ou l'isoeugénol en vanilline.

M. Siegfried (3) oxyde l'isoeugénol au moyen de l'oxyde de cuivre ammoniacal ou de mercure ou de plomb en solution alcaline (Br. français, n° 259288).

MM. Haarmann et Reimer ont fait breveter l'oxydation au moyen des peroxydes alcalins solubles. On

(1) Schneider, *Jahresb.*, 1885, 2039.
(2) Erlenmeyer, *D. Chem. Ges.*, IX, 273.
(3) Siegfried, *Moniteur scientifique*, 1897 (Brevets), 117.

obtient de bons résultats en faisant une bouillie de glace et de peroxyde alcalin, puis en introduisant, par petites fractions et avec précaution, cette bouillie dans une solution alcaline bouillante d'isoeugénate de sodium.

Lorsqu'on fait usage des peroxydes insolubles, comme le peroxyde de plomb, le peroxyde de manganèse, il faut évidemment en employer des quantités plus considérables et chauffer assez longtemps (Br. français, n° 239 469).

L'oxydation de l'isoeugénol par l'ozone paraît donner des résultats; aussi allons-nous revenir, pour nous y étendre, sur ce procédé.

Disons tout d'abord qu'un certain nombre de brevets ont été pris durant ces dernières années pour la préparation électrolytique de la vanilline.

M. Carl Kolbe (1) introduit dans le vase poreux anode un liquide qui contient environ 15 p. 100 d'isoeugénol dans une lessive de soude en excès. On remplit le vase poreux cathode avec une lessive de soude à 10 p. 100 jusqu'au vingtième. On fait passer ensuite un courant électrique de 5 volts et 6 ampères environ. Il est avantageux, pendant l'électrolyse, de chauffer légèrement, par exemple à 60°. On détermine de temps en temps la quantité de vanilline produite et on peut ainsi se rendre compte de la marche de l'opération. Une fois arrivé à une transformation complète, on traite par l'éther, qui dissout la vanilline. On la purifie ensuite comme il sera dit plus loin. Les liqueurs qui restent peuvent servir pour une nouvelle opération, en y ajoutant de l'isoeugénol (Br. français, n° 244 680).

(1) Carl Kolbe, *Moniteur scientifique*, 1895 (Brevets), 223.

MM. Otto et Verley, ont également, en 1895, pris des brevets pour la préparation électrolytique de la vanilline (Br. français, n° 248 130).

Ils ont, en outre, décrit l'oxydation directe de l'eugénol ou de l'isoeugénol par l'ozone. M. Trillat (1) a publié les résultats d'essais d'oxydation au moyen de l'ozone. Nous allons examiner les principaux points de son travail.

L'appareil ozoneur, pour les essais de laboratoire, comprend une plaque d'ardoise maintenue sur une table à l'aide de supports isolants. Cette plaque est recouverte d'une feuille d'aluminium de 2 millimètres d'épaisseur. Au centre est percé un trou par lequel on produit l'aspiration d'ozone.

Sur la plaque d'aluminium, à une distance de 2 millimètres, repose une glace de verre de 7-8 millimètres d'épaisseur, argentée et étamée sur la face opposée à celle qui regarde la plaque d'aluminium.

Lorsqu'on fait communiquer avec les deux pôles d'un transformateur produisant un courant alternatif, la plaque d'aluminium d'une part, la partie argentée de la glace de verre d'autre part, l'effluve jaillit entre la plaque d'aluminium et la lame de verre ; l'ozone formé est recueilli par aspiration par le trou central.

Cet appareil de laboratoire est actionné par un transformateur Swinburne, produisant un courant de 8000 volts et recevant un courant alternatif de 100 volts qui vient d'un alternateur donnant 80 périodes par seconde.

Le courant, avant d'actionner l'ozonateur, passe à

(1) Trillat. *Moniteur scientifique*, 1898, 351.

travers un condensateur formé d'une lame de verre étamée sur ses deux faces, et se décharge ensuite dans l'appareil à l'aide d'un circuit ouvert, en produisant une étincelle très bruyante qui indique que la décharge est oscillatoire.

Dans des essais de laboratoire, on fait passer un courant d'air ozonifié, d'abord dans un flacon laveur de 2 litres renfermant environ 1 kilogramme de soude à 36°, puis, de là, dans un compteur à niveau d'eau. Le courant arrive ensuite dans un flacon de 1 litre et demi renfermant la substance à oxyder. A la suite de ce flacon se trouvent deux autres flacons : le premier destiné à retenir le liquide entraîné, le second renfermant une solution d'iodure de potassium pour constater si l'ozone a été arrêté dans le flacon précédent.

La température, pendant l'expérience, est indiquée par un thermomètre placé dans le premier flacon. On opère sur 50 grammes d'isoeugénol dissous dans 150 grammes d'acide acétique. Dans ces conditions, la durée du passage de l'ozone doit être d'une heure, la différence de potentiel aux deux bornes étant de 7 000 volts et l'ozonateur à 80 périodes par seconde. Il passe environ 1 600 litres d'air ozonifié par heure.

On chasse l'acide acétique par distillation dans le vide, puis on ajoute 200 centimètres cubes d'éther et on traite trois fois successivement par 50 grammes de bisulfite de sodium à 30°. On lave à l'éther pour extraire l'isoeugénol, puis on chauffe la combinaison bisulfitique de la vanilline au bain-marie à 90° et on la décompose par 40 grammes d'acide sulfurique à 50°. On extrait au moyen de l'éther la couche huileuse qui se forme : on évapore l'éther et l'on purifie le résidu, soit par distilla-

tion dans le vide, soit par cristallisations successives.

Deux expériences consécutives, effectuées dans ces conditions, ont fourni, l'une 0gr,8 de vanilline (rendement : 1,6 p. 100), l'autre 3 grammes de vanilline (rendement : 6 p. 100). Dans le second cas, la décharge électrique a été plus régulière que dans le premier.

En opérant non pas sur l'isoeugénol, mais bien sur l'eugénol lui-même, on a obtenu 1,8 p. 100 de vanilline.

Passons maintenant aux expériences industrielles.

L'ozonateur industriel repose sur le même principe que celui de laboratoire. Chaque appareil a 1 mètre carré de surface d'effluve : les condensateurs qui reçoivent d'abord le courant ont 40 centimètres carrés de surface ; soixante appareils sont montés en séries et réunis à un collecteur d'ozone qui est dirigé dans des appareils barboteurs où s'effectue l'oxydation de l'isoeugénol. L'aspiration est produite à l'aide d'un éjecteur de vapeur. Un transformateur donnant un courant électrique de 12 000 volts actionne une série de dix appareils. Pour actionner six séries d'appareils, l'énergie dépensée correspond à 300 ampères à 100 volts, soit à 30 000 watts environ.

L'oxydation s'effectue dans un récipient en fonte émaillée intérieurement de 150 litres environ de capacité. Cet appareil est muni d'un double fond permettant le chauffage ou la réfrigération. L'écoulement du liquide se produit à l'aide d'un robinet de vidange placé au bas de l'appareil. Le couvercle est fixé par des boulons et muni d'un orifice qui permet l'introduction du produit à traiter. Le courant d'air ozonifié arrive par un tube de 8 centimètres de diamètre à la partie inférieure de

l'appareil, contre un chapeau en aluminium percé de trous, de façon à diviser le courant et à rendre son action plus uniforme. Un second récipient, identique au premier, communique avec celui-ci au moyen d'un tube en fonte émaillée : il a pour but d'arrêter le produit entraîné par le courant d'air. Il est relié lui-même à une colonne de 5 mètres de hauteur dans laquelle se condensent les dernières portions de substance entraînées.

En employant 25 litres d'isoeugénol et 50 litres d'eau, l'opération a duré six heures. La température du liquide s'est maintenue à environ 20°, le voltamètre accusait 95-98 volts. Environ 600 000 litres d'air ozonifié ont été mis en jeu.

La vanilline a été isolée au moyen du bisulfite de sodium.

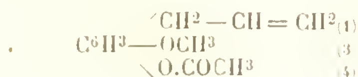
Sur 25 kilogrammes d'isoeugénol, 13^{kg},800 sont entrés en réaction et ont fourni 2^{kg},950 de vanilline, soit 21,37 p. 100 de la quantité d'isoeugénol qui a été attaquée, ou 11,8 p. 100 de l'isoeugénol mis en jeu.

Transformation en vanilline de l'eugénol et de l'isoeugénol après éthérification de leur fonction phénolique. — Nous avons vu que l'oxydation directe de l'eugénol conduit surtout à la formation d'un polymère de ce corps. Pour éviter cet inconvénient, M. de Laire fit breveter, dès 1876, un artifice fort ingénieux consistant à n'opérer l'oxydation de l'eugénol qu'après avoir bloqué la fonction phénolique, puis, une fois l'oxydation effectuée, à dégager cette fonction phénolique.

Pour cela (1), l'eugénol pur, préparé comme il a été

(1) Tiemann et Nagaiosi-Nagai, *D. Chem. Ges.*, IX, 52, et X, 210.

dit plus haut, est chauffé pendant trois ou quatre heures avec la quantité équivalente d'anhydride acétique. On obtient ainsi l'*acétyleugénol*,



On laisse refroidir le produit et on y ajoute de l'eau. On chauffe doucement et on verse peu à peu une solution de permanganate de potassium renfermant 1500 grammes de permanganate pour 1000 grammes d'acétyleugénol.

L'oxyde de manganèse est séparé par filtration. On sature la liqueur par la soude et on concentre. On laisse ensuite refroidir, on acidule par l'acide sulfurique, on extrait l'acétovanilline au moyen de l'éther, on la dédouble par la potasse de façon à obtenir la vanilline, enfin on purifie la vanilline obtenue en passant par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfitique.

Dans cette oxydation on peut, et il y a avantage à le faire, réduire la proportion de permanganate de potassium. Il se forme néanmoins toujours, à côté de l'acétovanilline, de l'*acide acéto-α-vanillique* et d'autres produits que la potasse dédouble en *acide α-vanillique*,



, et, entre autres substances, en

acétovanillone, $C^6H^3 \begin{cases} CO-CH^3 \\ OCH^3 \\ OH \end{cases}$. Souvent aussi, on trouve parmi ces produits de dédoublement, de l'*acide vanilloylcarbonique*, $C^6H^3 \begin{cases} CO-CO^2H \\ OCH^3 \\ OH \end{cases}$, qu'on extrait en

même temps que la vanilline au moyen du bisulfite de sodium ; la séparation s'effectue par agitation de la solution éthérée des deux corps avec une solution aqueuse de carbonate de magnésium ; l'acide vanilloylcarbonique se dissout, on le met en liberté par addition d'acide sulfurique et on l'extrait au moyen de l'éther. On peut le décomposer en acide carbonique et vanilline en le chauffant au-dessus de son point de fusion (133-134°).

Cette méthode a été perfectionnée en 1890, époque à laquelle MM. Haarmann et Reimer d'une part, M. de Laire d'autre part, ont fait breveter l'oxydation de l'*acétylisoeugénol* et du *benzoylisoeugénol*, procédé beaucoup plus avantageux que le précédent. Ce sont précisément ces brevets qui, actuellement, protègent la préparation industrielle de la vanilline par oxydation de l'isoeugénol. Ils consistent à transformer l'eugénol en isoeugénol, puis celui-ci en acétylisoeugénol ou en benzoylisoeugénol par les procédés décrits dans ce qui précède (Voy. p. 151 et suivantes), enfin à oxyder, au moyen du permanganate de potassium, l'acétylisoeugénol ou le benzoylisoeugénol. On obtient ainsi de l'acétovanilline ou de la benzoylvanilline qu'il suffit de dédoubler par la potasse pour obtenir la vanilline.

Des procédés analogues consistent, les uns à faire varier la méthode d'oxydation, les autres à changer le groupement au moyen duquel on bloque la fonction phénolique.

M. Preu (1) oxyde l'acétylisoeugénol en solution sulfocarbonique au moyen du chlorure de chromyle. Il sa-

(1) Preu, *Moniteur scientifique*, 1897 (Brevets), 3.

ponifie par un alcali l'acétovanilline formée et purifie par les méthodes habituelles la vanilline mise en liberté (Br. français, n° 255 496).

En 1891, M. Bœhringer a oxydé le *benzylisoeugénol* et obtenu la benzylvanilline. La vanilline peut être régénérée de ce dernier corps au moyen de petites quantités d'un hydracide ou d'acide sulfurique en présence d'un alcool. On chauffe par exemple pendant six heures à 100° en vase clos : 4 kilogrammes de benzylvanilline, 6 kilogrammes d'alcool éthylique, 3 kilogrammes d'eau et 0kg,330 d'acide chlorhydrique de densité 1,19. On distille ensuite l'alcool, on entraîne par un courant de vapeur d'eau l'éther benzyléthylique formé et on purifie la vanilline par la méthode connue (Br. n° 65 937).

L'acide chlorhydrique peut être remplacé par les quantités équivalentes d'acides bromhydrique ou iodhydrique, et l'alcool éthylique par l'alcool méthylique. On peut aussi employer l'acide sulfurique.

En 1892, MM. Lucius et Bruning ont pris des brevets pour l'oxydation des *dérivés nitrés* et *sulfonés du phényl-isoeugénol*.

En 1893, MM. Périgue, Lesault et Cie font breveter l'oxydation du *méthylène-diisoeugénol*. Ce composé, découvert par MM. Auger et de Boissieu, donne, par oxydation, la méthylène-divanilline qu'on transforme en vanilline par traitement au perchlorure de phosphore et ébullition avec l'eau du produit ainsi obtenu.

La vanilline a été préparée aussi en passant par l'intermédiaire des *éthers phosphoriques* et *sulfuriques* de l'isoeugénol (Brevets : Einhorn et Frey ; Bayer et Cie).

Plusieurs brevets ont été pris aussi par M. Majert, de 1894 à 1896, pour la transformation de l'eugénol en

vanilline en passant par les *éthers glycoliques, phénylglycoliques, p-toluiques* de l'isoeugénol, ou encore par l'acide *isoeugénol-oxyphénylnitrosulfonique.*

La Société Heyden nachfolger (1) a employé l'*éthylcarbonate d'isoeugénol*; MM. Einhorn et Frey ont fait usage du *picrate d'isoeugényle* qui, par oxydation au moyen de l'acide chromique en solution acétique, se transforme en picrylvanilline pouvant être dédoublée, par la potasse alcoolique, en acide picrique et vanilline.

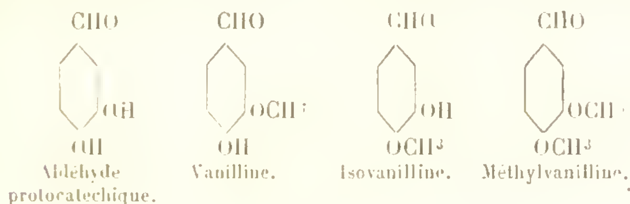
Terminons cette énumération, déjà trop longue, par la description des brevets Schleich (Br. de janvier et avril 1895) qui consistent à préparer la vanilline au moyen de l'*acide isoeugénol-acétique.* On commence par préparer l'acide isoeugénolacétique en traitant l'isoeugénol en solution acqueuse par l'acide monochloracétique en présence de la potasse caustique ainsi que procède M. Saarbach (2) pour préparer l'acide eugénolacétique. On obtient un produit cristallisant, de ses solutions aqueuses ou alcooliques, en aiguilles fusibles à 92-93°.

L'oxydation peut s'effectuer en ajoutant goutte à goutte, en ayant soin d'agiter, 300 centimètres cubes de bichromate à 10 p. 100 à un mélange chauffé à 50-60° de 10 grammes d'acide isoeugénolacétique et 400 grammes d'acide sulfurique à 10 p. 100. L'acide vanillinacétique se précipite en cristaux ambrés : on l'extrait au moyen de l'éther. Il fond à 188° et résiste à la saponification. On peut cependant le dédoubler nettement en chauffant la solution aqueuse de son sel de

(1) *Société* Heyden nachfolger, *D. Chem. Ges.*, XXV, Ref., 486.
(2) Saarbach, *Journ. prakt. Chem.* (2), XXI, 158.

potassium, de préférence avec un petit excès de carbonate alcalin, à 210° environ, en autoclave, pendant plusieurs heures. On purifie ensuite la vanilline par la méthode connue.

Préparation au moyen de l'aldéhyde protocatéchique. — Il suffit de méthyler l'aldéhyde protocatéchique pour obtenir la vanilline, opération fort simple en théorie. Malheureusement, une difficulté se présente ici : en même temps que la vanilline prennent naissance, par méthylation directe de l'aldéhyde protocatéchique, de l'*isovanilline* et un peu de *méthylvanilline* :



Aldéhyde protocatéchique. Vanilline. Isovanilline. Méthylvanilline.

Pour éviter cet inconvénient, de nombreuses tentatives ont été faites en vue de bloquer, avant la méthylation, le groupement OH en position *para* et de le dégager une fois la méthylation effectuée.

L'artifice suivant, imaginé dans ce but, a été l'objet, en 1893, d'un brevet exploité par la « Chemische Fabrik auf Aktien, vormals E. Schering », à Berlin.

On transforme le sel monométallique (1 . 4) de l'aldéhyde protocatéchique en éther benzylique, on méthyle cet éther, on saponifie ensuite l'éther de la vanilline obtenu. Pour cela on chauffe au bain-marie :

Aldéhyde protocatéchique		1kgr,380
Alcool	Environ	3 kilogr.
Potasse alcoolique, ayant une teneur en KOH de		0kgr,560
Chlorure de benzyle		1kgr,270

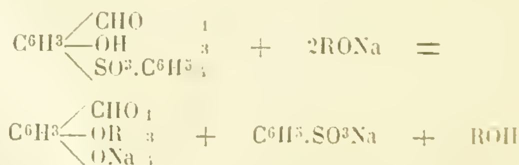
On chauffe au réfrigérant à reflux pendant quelques heures, on étend d'eau, reprend par l'éther l'huile qui se sépare et extrait la solution éthérée au moyen de la soude étendue.

Pour méthyler l'éther benzoïque ainsi extrait, on chauffe pendant quelques heures au bain-marie :

Aldéhyde benzyl-protocatéchique	2kgr,280
Iodure de méthyle	1kgr,500
Alcool méthylique	10 kilogr.

On distille la majeure partie de l'alcool méthylique, on isole la benzylvanilline formée et on la saponifie en la chauffant au bain-marie avec un excès d'acide chlorhydrique concentré. Il se forme ainsi du chlorure de benzyle et de la vanilline (Br. allemand, C. 4770).

La même année a été breveté par la même fabrique (Br. allemand, C. 4940) un procédé de fabrication de la vanilline consistant à méthyler les p-sulfodérivés aromatiques de l'aldéhyde protocatéchique du type de l'acide benzène-sulfonique-protocatéchaldéhyde et à saponifier l'éther méthylique obtenu (1). L'année suivante, la Société Schering prend un brevet pour la préparation de la vanilline et de ses homologues par traitement des composés du type de l'aldéhyde p-benzènesulfoprotocatéchique au moyen des alcoylates de sodium. La réaction s'effectue d'après l'équation générale :



(1) *Moniteur scientifique*, 1895 (Brevets), 19.

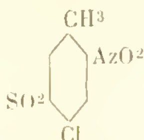
On chauffe en autoclave à 130° pendant quatre ou cinq heures :

Aldéhyde p-benzènesulfoprocatéchique..	8 grammes.
Alcool absolu..........................	8 —
Méthylate de sodium (à 10 p. 100)	13cc,3

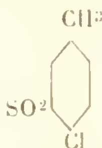
Après distillation de l'alcool, on fait bouillir le résidu avec de l'eau alcalinisée, on laisse refroidir, on acidifie, la vanilline et l'aldéhyde protocatéchique sont ainsi déplacées (Br. allemand, C. n° 5152).

Nous n'insisterons pas sur un certain nombre d'autres tentatives faites dans la même voie, mais nous décrirons avec quelques détails les brevets de la Société chimique des usines du Rhône (Br. français, n° 250008 et 259822).

On prépare le p-nitrosulfotoluène chloré,



par nitration directe du p-sulfotoluène chloré :



Ce nitrosulfotoluène chloré fond à 36° et distille à 175-180° sous 7 millimètres de pression. L'amide qui résulte de sa combinaison avec l'ammoniaque fond à 143-144°.

Ce corps, lorsqu'on le condense avec l'aldéhyde protocatéchique, n'agit comme substituant que dans la position *para*.

Les méthodes habituelles de méthylation à haute température ne peuvent cependant pas être utilisées avec le dérivé de substitution ainsi obtenu (aldéhyde p-nitrotoluénosulfoprotocatéchique). Il y a en effet décomposition. Par contre, le produit se transforme nettement en nitrotoluénosulfovanilline, si on le traite, à la température ordinaire, par l'éther diméthylsulfurique en présence d'une molécule d'alcali.

La saponification de la nitro-p-toluénosulfovanilline s'effectue au bain-marie, avec deux molécules de potasse hydratée, en solution alcoolique, et la vanilline brute obtenue est isolée et purifiée.

Indiquons le mode opératoire :

Dans une cuve munie d'un agitateur mécanique, on verse une solution de 6 kilogrammes d'aldéhyde protocatéchique dans 150 kilogrammes d'eau à la température ordinaire et une solution de 10 kilogrammes de nitrosulfotoluène chloré dans 75 kilogrammes de toluène. On ajoute peu à peu, en agitant constamment, 13 kilogrammes de soude caustique à 13,3 p. 100 avec 75 kilogrammes d'eau.

La condensation s'opère avec une faible élévation de température. On ajoute ensuite, d'un seul coup, encore 13 kilogrammes de soude caustique à 13,3 p. 100. Après une demi-heure d'agitation, on laisse reposer et l'on sépare la couche aqueuse et alcaline d'avec le toluène, puis on précipite par l'acide sulfurique dilué l'aldéhyde p-nitrotoluénosulfoprotocatéchique formée.

On dissout le produit obtenu, après l'avoir lavé à l'eau froide, dans 50 kilogrammes d'alcool et l'on ajoute, à la température ordinaire, 11 kilogrammes d'une solution alcoolique de potasse caustique à

19,5 p. 100 et 5 kilogrammes d'éther diméthylsulfurique.

Après quelques minutes, la méthylation est achevée et toute la masse se prend en une bouillie cristalline. Pour débarrasser le produit du méthylsulfate de potassium formé, on lave à l'eau froide ; on fait dissoudre dans 40 kilogrammes d'alcool le produit de méthylation resté non dissous et l'on traite cette solution au bain-marie par 21 kilogrammes d'une solution alcoolique de potasse caustique à 19,5 p. 100. Finalement, on distille l'alcool, on reprend le produit restant par l'eau et l'on précipite à froid la vanilline brute par addition d'acide sulfurique dilué.

Le second brevet de la Société chimique des usines du Rhône est relatif à la préparation des éthers méthylcarboniques de l'aldéhyde protocatéchique et de la vanilline.

L'éther méthylcarbonique de l'aldéhyde protocatéchique s'obtient en traitant le sel monopotassique de l'aldéhyde protocatéchique par l'éther méthylique de l'acide chloroformique.

La réaction entre ces deux substances étant très violente, il vaut mieux employer le sel monopotassique de l'aldéhyde protocatéchique en suspension dans le chloroforme. Dans ces conditions, deux corps prennent naissance qui, traités par le sulfate de diméthyle, fournissent l'un de la vanilline, l'autre de l'isovanilline.

On opère de la façon suivante :

On met en suspension dans 5 kilogrammes de chloroforme, $1^{kg},76$ de sel monopotassique de l'aldéhyde protocatéchique bien séché et finement pulvérisé, on ajoute 1 kilogramme d'éther méthylique de l'acide

chloroformique. La réaction ne tarde pas à se produire avec une grande énergie, on la modère par refroidissement de la masse : au bout de cinq ou six heures elle est terminée. On filtre et on extrait le résidu au moyen de 4 kilogrammes de chloroforme froid : il reste du chlorure de potassium et de l'aldéhyde protocatéchique.

On évapore le dissolvant et l'on dissout dans l'alcool le résidu qui se prend en une masse cristalline.

L'un des deux composés isomériques qui ont pris naissance est peu soluble dans l'alcool froid et cristallise en aiguilles groupées. On le purifie par cristallisations répétées dans l'alcool. Il fond finalement à 98-99°, se dissout facilement dans le benzène, le chloroforme et l'acétone, difficilement dans l'alcool, la ligroïne et l'éther froid, presque pas dans l'eau froide, quelque peu dans l'eau chaude. Chauffé longtemps avec l'eau, il se saponifie en donnant naissance à de l'aldéhyde protocatéchique qui reste en dissolution dans l'eau.

L'isomère retenu par la liqueur alcoolique mère a été obtenu sous la forme d'une huile jaunâtre. Il est également saponifié par l'eau. Comme il conduirait à l'isovanilline, on le saponifie pour le transformer en aldéhyde protocatéchique pouvant servir pour une nouvelle opération.

L'éther fusible à 98-99° peut, au contraire, être converti en vanilline. Pour cela on dissout à chaud 1 kilogramme de cet éther dans 15 kilogrammes d'alcool : par refroidissement et agitation on obtient le corps en suspension dans l'alcool ; on verse peu à peu 9 litres d'une solution alcoolique de potasse caustique à 6 p. 100 en ne laissant point la température s'élever au-dessus de 15° et l'on ajoute 0kg,67 de sulfate de diméthyle. La tem-

pérature s'élève peu à peu de quelques degrés ; on laisse reposer le liquide pendant six heures pour que la méthylation s'achève. On acidule ensuite avec de l'acide sulfurique dilué, on chasse l'alcool et on extrait au moyen de l'éther la vanilline qui se trouve dans le résidu aqueux.

Préparation au moyen des aldéhydes benzoïque, p-oxybenzoïque, m-oxybenzoïque. — Nous sortirions du cadre de cet ouvrage en insistant sur les procédés qui pourraient être décrits sous ce titre. Ils ne nous paraissent d'ailleurs pas pouvoir lutter avec les principales méthodes que nous venons de décrire.

Préparation au moyen du gaïacol. — Le gaïacol, avons-nous vu, ne diffère de la vanilline que par l'absence du groupement aldéhydique. On peut donc passer du gaïacol à la vanilline en substituant le groupe CHO à un hydrogène du noyau. Nous retombons donc sur le problème traité dans toute sa généralité au commencement du chapitre : la préparation d'une aldéhyde-phénol. La difficulté consiste à opérer la substitution à la position convenable. MM. Tiemann et Reimer (1) y sont arrivés en traitant le gaïacol par la potasse alcoolique et le chloroforme. MM. Tiemann et Kopp (2) ont reconnu que dans cette réaction il se forme en même temps de l'aldéhyde m-méthoxysalicylique. On la sépare par distillation dans un courant de vapeur d'eau, sous 1 1/2-2 atmosphères de pression. On arrête la distillation quand il ne passe plus de gouttes huileuses. La vanilline ne distille pas.

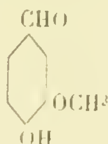
On peut aussi employer, entre autres méthodes, celle

(1) Tiemann et Reimer, *D. Chem. Ges.*, IX, 423.
(2) Tiemann et Kopp, *D. Chem. Ges.*, XIV, 2090.

qui consiste à bien traiter le gaïacol par l'acide formique en présence d'un déshydratant.

Nous terminerons là notre énumération des procédés de préparation de la vanilline.

Propriétés. — La vanilline,



se présente sous la forme d'aiguilles monocliniques douées d'une forte odeur de vanille.

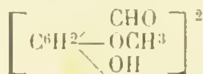
Un gramme de vanilline se dissout dans 90-100 centimètres cubes d'eau à 14° et dans 20 centimètres cubes d'eau à 75-80° d'après MM. Tiemann et Nagai (1). Elle est facilement soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone.

Dans l'acide carbonique, elle bout sans décomposition à 285°, dans l'air elle distille en donnant de la pyrocatéchine.

Elle fond à 80-81° (Carles).

Les carbonates sont décomposés par la vanilline. En qualité de phénol, elle donne une coloration bleue avec le chlorure ferrique.

Par ébullition avec le chlorure de fer, elle fournit la *déhydrodivanilline*,



$$\left[C^6H^2 \begin{matrix} CHO \\ OCH^3 \\ OH \end{matrix}\right]^2$$

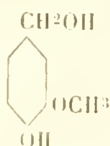
(1) Tiemann et Nagai, *D. Chem. Ges.*, X, 211.

Fondue avec la potasse, elle se transforme en *acide protocatéchique*,



propriété qui fixe sa constitution.

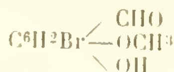
Traitée, en solution alcoolique, par l'amalgame de sodium, elle donne de l'*alcool vanillique*,



et de l'*hydrovanilloïne*.

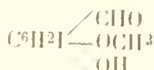
La vanilline se combine avec les bisulfites alcalins. M. Carles, d'une part, MM. Tiemann et Haarmann, d'autre part, ont étudié un certain nombre de sels de la vanilline; nous ne les décrirons pas.

Lorsqu'on traite par le brome une solution aqueuse de vanilline, on obtient la *bromovanilline*,



qui fond à 160-161° (1).

L'*iodovanilline*,

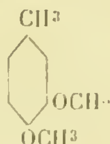


s'obtient en chauffant la vanilline avec une solution alcoolique d'iode. Elle cristallise en aiguilles fusibles à 174°.

(1) Carles, *Bull. Soc. chim.*, XVII, 2; Tiemann et Haarmann, *D. Chem. Ges.*, VII, 614.

En employant un excès d'iode, il se forme de la *diiodorvanilline*, $C^8H^6I^2O^3$.

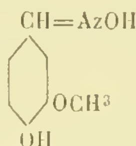
En traitant le sel de potassium de la vanilline par l'iodure de méthyle et l'alcool méthylique, M. Tiemann (1) a obtenu *l'éther méthylique de la vanilline*,



qui fond à 42-43° (2) et bout à 280-285° (3).

L'*éthylvanilline* s'obtient d'une façon analogue. Elle fond à 64-65° (Tiemann).

La vanilline se combine avec l'hydroxylamine pour donner la *vanillinaldoxime*,



qui fond à 117° d'après M. Lach (4) et M. Marcus (5), à 121-122° d'après MM. Tiemann et Kees (6).

Dosage de la vanilline. — MM. Tiemann et Haarmann (7) ont imaginé la méthode suivante pour doser la vanilline dans la vanille :

Dans un flacon bouché on agite 30-50 grammes de vanille réduite en menus fragments avec 1 litre ou 1 litre

(1) Tiemann, *D. Chem. Ges.*, VIII, 1135.
(2) *Ibid.*, XI, 663.
(3) Beckett et Wright, *Jahresb.*, 1876, 808.
(4) Lach, *D. Chem. Ges.*, XVI, 1787.
(5) Marcus, *D. Chem. Ges.*, XXIV, 3654.
(6) Tiemann et Kees, *D. Chem. Ges.*, XVIII, 1664.
(7) Tiemann et Haarmann, *D. Chem. Ges.*, VIII, 1118.

et demi d'éther; le résidu est extrait à nouveau au



Fig. 21. — Variations de prix du kilogramme de vanilline depuis l'année 1876. (Les divisions en hauteur indiquent, en francs, le prix du kilogramme.)

moyen de 800-1000 centimètres cubes d'éther, on filtre et on épuise une troisième fois le résidu au moyen de 500-600 centimètres cubes d'éther. On lave le contenu du filtre avec de l'éther et l'on évapore ce dissolvant jusqu'à obtenir un résidu de 150-200 centimètres cubes. On agite ce résidu pendant dix à vingt minutes avec 200 centimètres cubes d'un mélange à volumes égaux d'eau et d'une solution saturée de bisulfite de sodium. On sépare la liqueur bisulfitique et l'on agite une fois encore avec 50 centimètres cubes d'eau et 50 centimètres cubes de solution de bisulfite de sodium.

La liqueur bisulfitique est lavée avec 180-200 centimètres cubes d'éther, puis décomposée à chaud par l'acide sulfurique étendu (pour 100 centimètres cubes de solution bisulfitique, on emploie 150 centimètres cubes d'acide sulfurique renfermant 3 volumes d'acide SO^4H^2 pour 5 volumes d'eau). On agite ensuite trois ou quatre fois avec 400-500 centimètres cubes d'éther, on évapore l'éther à 50-60° et l'on pèse le résidu préalablement séché dans un dessiccateur à acide sulfurique.

Applications. — Les applications de la vanilline sont fort nombreuses : les parfumeurs, pâtissiers, distillateurs en font un usage constant, et cependant le prix de la vanille naturelle n'a nullement souffert de l'introduction de ce produit dans le commerce.

Le graphique (fig. 21) montre nettement la baisse rapide subie par le prix de la vanilline par suite de l'exploitation de nombreux brevets dont les principaux ont été analysés plus haut.

ALDÉHYDE ANISIQUE, $C^8H^8O^2$

Aubépine.

Préparation. — L'aldéhyde anisique peut s'obtenir soit par oxydation de l'anéthol, soit par méthylation de l'aldéhyde p-oxybenzoïque.

1° *Oxydation de l'anéthol.* — L'anéthol, étudié plus haut, est la matière première employée le plus couramment dans l'industrie pour préparer l'aldéhyde anisique. M. Landolph (1) oxyde l'anéthol en le chauffant avec six fois son poids d'acide nitrique à 13° B.

La meilleure méthode d'oxydation est la suivante, qui est due à M. Staedeler (2). On dissout 3 kilogrammes de bichromate de potassium dans 15 litres d'eau, et on verse lentement 4^{kg},500 d'acide sulfurique, en ayant soin d'agiter constamment. On verse ensuite peu à peu ce mélange chromo-sulfurique dans 1 kilogramme d'anéthol en agitant aussitôt que la température s'élève. La réaction est assez vive. On laisse ensuite refroidir. On décante le liquide aqueux et on lave le produit formé à l'eau froide jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus colorées en vert. On rectifie ensuite à la vapeur d'eau.

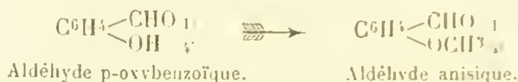
On peut aussi purifier l'aldéhyde anisique au moyen du bisulfite de sodium. On l'agite vivement pendant un certain temps avec une solution de bisulfite de sodium à 30° B. Des cristaux se déposent qu'on essore, lave à l'alcool et décompose par une solution de carbo-

(1) Landolph, *C. R.*, LXXXI, 97.
(2) Staedeler, *Journ. prakt. Chem.*, CIII, 105.

nate de sodium à la température de 80° environ. On distille ensuite l'huile mise en liberté.

MM. Otto et Verley préconisent l'oxydation de l'anéthol au moyen de l'ozone; M. Etard (1) emploie, comme agent oxydant, la chlorhydrine chromique.

2° *Préparation au moyen de l'aldéhyde p-oxybenzoïque.* — On obtient aussi l'aldéhyde anisique en partant de l'aldéhyde p-oxybenzoïque :



On peut employer cette méthode notamment pour utiliser l'aldéhyde p-oxybenzoïque qui se forme à côté de l'aldéhyde salicylique (aldéhyde o-oxybenzoïque), substance qui sert de matière première pour la préparation artificielle de la coumarine.

Il suffit, comme l'ont indiqué MM. Tiemann et Herzfeld (2), de chauffer au bain-marie un mélange d'aldéhyde p-oxybenzoïque, d'iodure de méthyle et de potasse méthylalcoolique, d'étendre d'eau le produit de la réaction et de purifier comme il a été dit plus haut l'huile qui se sépare.

Propriétés. — L'aldéhyde anisique se présente sous la forme d'un liquide bouillant à 245-246°. Elle cristallise dans un mélange réfrigérant pour fondre à — 4°. Son odeur est agréable et caractéristique. Sa densité est de 1,126 à 15°.

Elle se combine avec le bisulfite de sodium pour donner un produit cristallisé qui a d'ailleurs été lancé dans le commerce sous le nom d'*aubépine cristallisée*.

(1) Etard, *C. R.*, LXXXVI, 989.
(2) Tiemann et Herzfeld, *D. Chem. Ges.*, X, 63.

Les agents oxydants transforment avec la plus grande facilité l'aldéhyde anisique en *acide anisique*, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 184°, bout à 280°, se dissout dans l'eau bouillante, et constitue un dérivé caractéristique de l'aldéhyde anisique.

L'aldéhyde anisique s'oxyde au contact de l'air; aussi faut-il la conserver dans des flacons bien bouchés et complètement remplis.

Applications. — L'aldéhyde anisique ne constitue pas à elle seule un parfum complet, mais elle entre dans la composition d'un certain nombre de bouquets. C'est, en particulier, la base des extraits d'aubépine et de foin coupé.

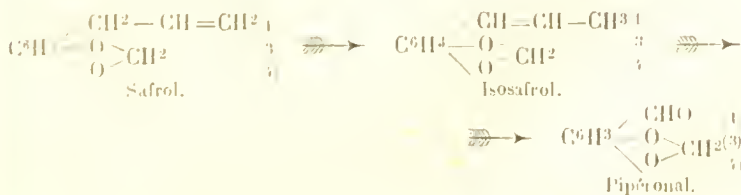
PIPÉRONAL, $C^8H^6O^3$

Héliotropine.

Préparation. — C'est par oxydation de l'isosafrol qu'on prépare industriellement le pipéronal ou aldéhyde pipéronylique lancée dans le commerce dès 1879.

Nous avons indiqué plus haut le mode de transformation du safrol en isosafrol, nous n'y reviendrons pas. Nous avons insisté aussi sur l'intérêt qu'il y a à oxyder, non pas le safrol lui-même, mais son isomère propénylique, pour obtenir le pipéronal.

Résumons ce processus par des schémas :



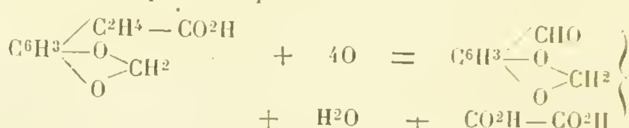
L'oxydation s'effectue dans de bonnes conditions à l'aide du procédé indiqué par MM. Ciamician et Silber (1). On procède comme dans le cas de l'aldéhyde anisique. Le mélange chromique est formé de :

Bichromate de potassium	2500	grammes.
Eau..............................	8000	—
Acide sulfurique	800	—

pour oxyder 500 grammes d'isosafrol.

Indépendamment du procédé que nous venons d'indiquer, et qui est le seul applicable dans l'industrie, il en existe d'autres pour obtenir le pipéronal.

MM. Fittig et Mielck (2) l'ont préparé en oxydant l'acide pipéridique au moyen du permanganate de potassium, d'après l'équation :



Le pipéronal prend encore naissance lorsqu'on traite l'aldéhyde protocatéchique,



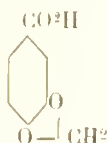
par la potasse, l'alcool méthylique et l'iodure de méthylène.

Propriétés. — Le pipéronal fond à 37° et bout à 263° sous la pression normale, à 171° sous 50 millimètres.

(1) Ciamician et Silber, *D. Chem. Ges.*, XXIII, 1160.
(2) Fittig et Mielck, *Ann. Chem.*, CLII, 35.

Il est soluble dans 500-600 parties d'eau froide, facilement soluble dans l'alcool. Dans l'éther et dans l'alcool chaud, il se dissout en toute proportion.

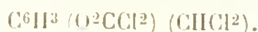
La potasse alcoolique à l'ébullition le transforme en *acide pipéronylique*,



Lorsqu'on traite le pipéronal par le perchlorure de phosphore, on obtient le *chlorure de pipéronal*,


$$C^6H^3(O^2CH^2)\ (CHCl^2),$$

et même le *chlorure de dichloropipéronal*,

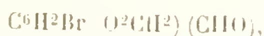

$$C^6H^3\ (O^2CCl^2)\ (CHCl^2).$$

Ce corps se décompose au contact de l'eau froide en acide chlorhydrique et *dichloropipéronal*,


$$C^6H^3\ (O^2CCl^2)\ (CHO),$$

qui cristallise dans le toluène en aiguilles fusibles à 90°.

Le *bromopipéronal*,


$$C^6H^2Br\ (O^2CH^2)\ (CHO),$$

s'obtient en traitant par un peu plus d'une molécule de brome, en présence d'un peu d'iode, le pipéronal en solution sulfocarbonique. Il cristallise dans l'alcool en longues aiguilles, et dans le benzène en tables fusibles à 129°.

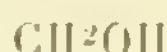
En chauffant à molécules égales le pipéronal avec l'aniline, on obtient la *pipéronalanilide*,

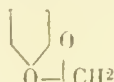

$$C^6H^3(O^2CH^2)\ (CH : Az.C^6H^5),$$

cristallisant dans la ligroïne en aiguilles fusibles à 65°.

Lorsqu'on soumet le pipéronal à l'hydrogénation au

moyen de l'eau bouillante et de l'amalgame de sodium, on obtient, outre l'*alcool pipéronylique*,





deux isomères de la formule $C^{16}H^{14}O^{6}$: l'*hydropipéroïne* et l'*isohydropipéroïne*.

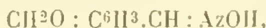
La pipéroïne,



cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 220°. L'isopipéroïne, beaucoup plus soluble dans l'alcool que son isomère, fond à 135°.

Le pipéronal donne, avec le bisulfite de sodium, une combinaison cristallisée.

L'*oxime du pipéronal*,



se présente sous deux formes isomériques, fusibles, l'une à 104° (Hantzsch, Marcus), à 110-112° (Angeli et Rimini), l'autre à 146° et donnant un acétate qui fond à 99° (Hantzsch).

Applications. — Le pipéronal sert de base à tous les parfums d'héliotrope. On l'emploie généralement à l'état de mélange avec la vanilline.

On peut en faire usage pour parfumer les savons, à la dose de 1 kilo pour 100 kilos de savon.

Le prix de l'héliotropine a baissé avec une rapidité considérable, ainsi que l'indique le graphique ci-contre (fig. 22).

Ce fléchissement continuel du prix de l'héliotropine

donne une idée exacte de la lutte qui s'engage inévita-

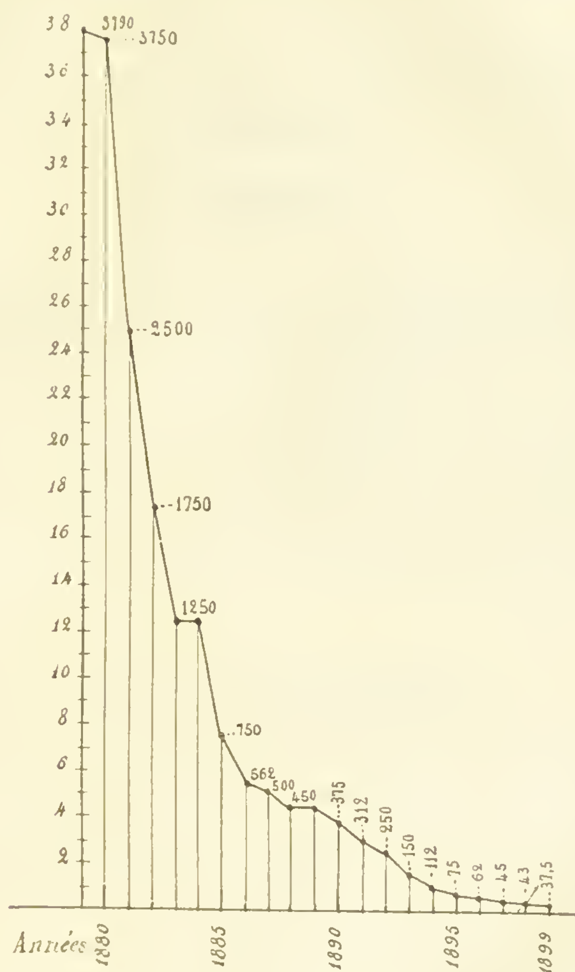


Fig. 22. — Variations de prix du kilogramme d'héliotropine. (Les divisions en hauteur indiquent les prix ainsi, en 1881 l'héliotropine valait 2 500 francs le kilogr).

blement sur le terrain industriel lorsqu'un produit n'est pas protégé par des brevets.

CHAPITRE V

CÉTONES

Nous étudierons dans ce chapitre : 1° une cétone de la série benzénique, l'*acétophénone* qui, malgré son odeur trop pénétrante, peut trouver quelques applications dans l'industrie de la parfumerie et de la savonnerie ; 2° deux cétones isomériques pouvant se rattacher à la série terpénique : l'une, l'*irone*, à laquelle l'essence d'iris doit son parfum exquis, l'autre, l'*ionone*, qui n'est autre chose que la violette artificielle.

Identification des cétones.

D'une manière générale, l'identification d'un corps s'effectue commodément par la détermination des points de fusion de dérivés cristallisés de ce corps. Dans le cas des cétones, les principaux dérivés qui, dans un grand nombre de cas, existent à l'état cristallisé sont :

Les *semicarbazones*, combinaisons avec la semicarbazide ;

Les *oximes*, combinaisons avec l'hydroxylamine, AzH^2OH ;

Les *p-bromophénylhydrazones*, combinaisons avec la p-bromophénylhydrazine.

Il faudra toutefois bien remarquer que les isoméries

physiques peuvent influer sur le point de fusion de certains de ces dérivés.

L'ionone s'offrira en exemple fort intéressant de l'identification des cétones ; aussi n'insisterons-nous pas davantage sur ces généralités.

Dosage des cétones.

Certaines cétones se combinent au bisulfite de sodium ; on peut alors baser sur cette propriété une méthode de dosage analogue à celle que nous avons décrite à propos des aldéhydes. D'ailleurs, fort rares sont les cas où ce procédé peut être appliqué.

Souvent la méthode de MM. Benedikt et Strache, dont nous avons indiqué le principe au commencement du chapitre précédent, permet d'effectuer d'une façon assez rigoureuse le dosage d'une cétone.

MM. Kremers et Schreiner (1) ont mis à profit la faible volatilité avec la vapeur d'eau des oximes des cétones pour isoler ces combinaisons d'avec les substances volatiles non cétoniques qui les accompagnent. Il suffit de peser le résidu après dessiccation. On déduit du poids trouvé le poids de la portion cétonique. Cette méthode comporte de nombreuses causes d'erreurs.

Dans la plupart des cas, le procédé qui donne les meilleurs résultats consiste à transformer par hydrogénation, au moyen du sodium et de l'alcool, la cétone à doser en alcool correspondant. Il suffit ensuite de déterminer la quantité de celui-ci par la méthode connue et décrite au commencement du chapitre II.

(1) Kremers et Schreiner, *Pharm. Review*, XIV, nº 4.

Extraction des cétones.

L'extraction des cétones s'opère, soit à l'aide du bisulfite de sodium lorsque la combinaison avec ce corps peut s'effectuer, soit par simple distillation fractionnée. Cette dernière méthode, éminemment économique, est celle dont on fait presque toujours usage lorsqu'il n'est pas nécessaire d'obtenir des produits rigoureusement purs. Souvent aussi elle est employée en même temps que les méthodes chimiques. Il est bien certain que les artifices auxquels on peut avoir recours sont fort nombreux.

Préparation des cétones.

C'est surtout parmi les cétones de la série benzénique et parmi les cétones non saturées que l'on aura des chances de rencontrer des substances odorantes. Aussi indiquerons-nous les méthodes générales qui permettent d'obtenir ces corps.

Nous n'insisterons évidemment pas sur la méthode de préparation des cétones par distillation sèche de sels de calcium, pas plus d'ailleurs que sur un certain nombre de procédés classiques dont nul chimiste n'ignore les détails.

Action des chlorures d'acides sur les carbures aromatiques en présence du chlorure d'aluminium. — L'élégante méthode de substitution que nous allons décrire est due à Friedel et Crafts (1). Elle a été

(1) Friedel et Crafts, *Ann. Chim. Phys.*, (6) I, 507.

appliquée avec succès à un nombre considérable de cas, et promet encore pour l'avenir une riche moisson de découvertes. Nous en trouverons l'application à propos de la préparation de l'acétophénone. Elle consiste à traiter un hydrocarbure aromatique par un chlorure d'acide en présence du chlorure d'aluminium. Le chlorure d'aluminium, agissant tout d'abord sur l'hydrocarbure, fournit un dérivé organo-métallique chloré. Écrivons l'équation dans le cas du benzène :



$$C^6H^6 + AlCl^3 = C^6H^5-AlCl^2 + HCl$$

Le chlorure d'acide, réagissant sur cette combinaison organo-métallique, donne une cétone en même temps que le chlorure d'aluminium est régénéré :



$$C^6H^5-AlCl^2 + CH^3-COCl = C^6H^5-CO-CH^3 + AlCl^3$$

Les rendements sont en général assez faibles par suite de la formation d'une proportion notable de résine.

M. Verley (1), dans le but d'éliminer l'acide chlorhydrique au fur et à mesure de sa formation, a proposé de faire le vide dans l'appareil où s'effectue la réaction. Dans un réservoir refroidi par de la glace, on introduit un excès de carbure et une molécule de chlorure d'aluminium, on fait le vide et l'on verse goutte à goutte une molécule du chlorure d'acide qu'on veut faire réagir.

M. Bouveault (2) ne partage point l'opinion de M. Verley relativement à l'emploi du vide dans la préparation des homologues de l'acétophénone. La préparation de l'acétophénone tend même à faire croire que l'appli-

(1) Verley, *Bull. Soc. chim.* (3), XVII, 906.
(2) Bouveault, *Bull. Soc. chim.* (3), XVII, 1019.

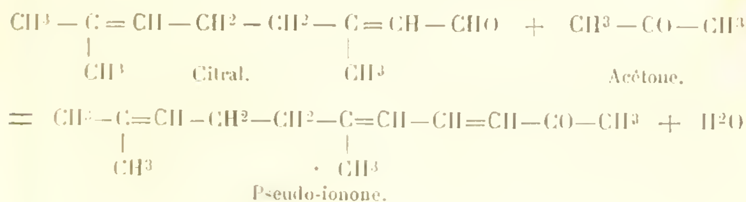
cation du mode opératoire préconisé par M. Verley affaiblit les rendements, car ceux qu'indique ce dernier chimiste sont inférieurs à ceux obtenus par M. Bouveault. Il est d'ailleurs aisé de concevoir qu'il doit en être ainsi ; en effet, dans l'acétylation du benzène, le rendement n'est pas théorique, parce qu'une certaine quantité de chlorure d'acétyle est entraînée mécaniquement par l'acide chlorhydrique ; or, cet inconvénient ne peut qu'être augmenté par l'emploi du vide.

M. Bouveault recommande le mode opératoire suivant qui donne d'excellents résultats : on introduit dans un ballon une molécule d'hydrocarbure et une molécule de chlorure d'aluminium $AlCl^3$; on fait ensuite tomber goutte à goutte, dans le mélange, un peu moins d'une molécule de chlorure d'acide. La réaction se fait spontanément, on chauffe ensuite légèrement pour la terminer. Dans certains cas, il y a intérêt à opérer en solution sulfocarbonique, mais cette précaution a pu être négligée à condition d'introduire goutte à goutte le chlorure d'acide. Le contenu du ballon est ensuite versé dans l'eau froide, lavé à l'acide chlorhydrique étendu, décanté et rectifié sous pression réduite. En opérant ainsi, M. Bouveault a toujours obtenu d'excellents rendements, voisins de 80 p. 100 ; dans le cas de l'acétophénone ils ont même dépassé 90 p. 100.

Condensation d'aldéhydes et de cétones. — Les cétones non saturées peuvent s'obtenir par condensation d'aldéhydes et de cétones sous l'influence des alcalis.

Les conditions suivant lesquelles s'effectuent de semblables réactions ont été fixées par M. J.-G.

Schmidt (1), par M. L. Claisen (2), par MM. L. Claisen et A.-C. Ponder (3), enfin par M. L. Claisen (4). Tous ces savants ont insisté sur le fait que la condensation s'effectue déjà en solution alcaline très diluée. En outre, les combinaisons des métaux alcalins ou alcalino-terreux et les dérivés de l'ammoniaque possédant la réaction alcaline agissent de même. Nous indiquerons plus loin, lorsque nous étudierons la pseudoionone, un exemple de ces réactions. Nous verrons, en effet, que la pseudo-ionone prend naissance par condensation du citral avec l'acétone ordinaire, d'après l'équation :



Inutile donc d'insister dès à présent sur cette préparation, puisque nous aurons l'occasion d'y revenir.

ACÉTOPHÉNONE, C^8H^8O

Préparation. — L'acétophénone s'obtient par la méthode de Friedel et Crafts.

Dans un ballon, on introduit 150 grammes de chlorure d'aluminium fraîchement préparé et pulvérisé et 50 grammes de benzène. On surmonte le ballon d'un

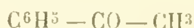
(1) J.-G. Schmidt, *D. Chem. Ges.*, XIV, 575.
(2) L. Claisen, *D. Chem. Ges.*, XIV, 2471 ; et *Ann. Chem.*, CCXVIII, 122.
(3) L. Claisen et A.-C. Ponder, *Ann. Chem.*, CCXXVIII, 137.
(4) L. Claisen, *D. Chem. Ges.*, XX, 657.

entonnoir à brome et d'une allonge reliée à un réfrigérant à reflux, puis on l'entonne d'eau glacée.

On laisse tomber goutte à goutte au moyen de l'entonnoir à brome 70 grammes de chlorure d'acétyle en agitant énergiquement la masse. On abandonne la portion pendant quelques heures à une basse température. Après dissolution du chlorure d'aluminium, on verse la masse dans la glace pilée, on décante ensuite le produit qui surnage, on le lave avec une lessive alcaline très diluée, puis à l'eau, enfin on le rectifie et on le purifie par refroidissement et cristallisation.

En opérant ainsi, les rendements sont assez faibles, mais en employant le mode opératoire décrit par M. Bouveault et indiqué plus haut, on arrive, avons-nous dit, à un rendement dépassant 90 p. 100.

Propriétés. — L'acétophénone ou méthylbenzoyle,



$$C^6H^5 - CO - CH^3$$

cristallise en grandes lames fusibles à 20°,5 et bouillant à 202°.

Elle est soluble dans les solvants organiques.

IRONE, $C^{13}H^{20}O$

Principe odorant de l'iris.

MM. Tiemann et G. de Laire entreprirent, dès 1880, une série de recherches en vue d'isoler le principe odorant de l'essence d'iris et de le reproduire artificiellement. C'est l'exposé de ces investigations que nous nous proposons de faire. Nous verrions précisément ici, si nous n'étions forcés de nous limiter, que les beaux travaux des chercheurs habiles et heureux que sont

MM. Tiemann et ses collaborateurs ont fait jaillir, sur les phénomènes touchant à la chimie des parfums, mille lumières nouvelles.

Pensant tout d'abord que l'odeur exquise de l'iris était due à un produit provenant du dédoublement d'un glucoside, l'*iridine*, MM. Tiemann et de Laire poursuivirent l'étude de ce corps ; leurs prévisions ne furent point confirmées. Ce fut seulement en 1893 que MM. Tiemann et Krüger, grâce au puissant concours que purent leur prêter les usines Haarmann et Reimer et de Laire, parvinrent à isoler le vrai principe odorant de l'iris, auquel ils donnèrent le nom d'*irone*, et à préparer un isomère de ce corps, l'*ionone*, dont le suave parfum ressemble étonnamment à celui de la violette. L'étude de l'irone est donc l'introduction naturelle et indispensable à celle de l'ionone. Nous ne la ferons néanmoins que très brièvement, préférant donner plus de développement aux questions relatives à l'ionone, à sa préparation, à sa recherche analytique.

Extraction. — Voici, d'après le brevet pris par M. Tiemann (nº 229684), le mode d'extraction de l'irone :

L'essence d'iris, obtenue par l'une quelconque des méthodes habituelles, est soumise à la distillation dans un courant de vapeur d'eau. Des acides organiques, comme l'acide myristique et l'acide oléique, les éthers méthyliques de ces acides, des alcools appartenant aux séries élevées et de petites quantités d'aldéhydes (surtout l'aldéhyde oléique) sont entraînés en même temps que l'irone.

On reprend le mélange par l'éther et on agite la masse avec une solution diluée d'un alcali pour enlever les acides libres.

Le résidu de l'évaporation de l'éther est soumis, dans une solution alcoolique à la température ordinaire, à l'action de solutions alcalines faibles qui saponifient les éthers des acides organiques.

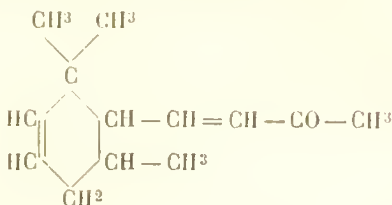
Après quelques instants, on verse le produit dans l'eau, on reprend les huiles neutres par l'éther, on évapore le dissolvant et on distille le résidu avec la vapeur d'eau.

L'irone se trouve parmi les corps entraînés en premier; en répétant cette opération plusieurs fois, on obtient une substance qui donne les réactions caractéristiques des cétones, mais qui renferme encore de petites quantités d'aldéhydes et d'autres impuretés.

On la traite par des oxydants très faibles (par exemple en la chauffant avec l'oxyde d'argent et l'eau) pour enlever les aldéhydes, et l'on transforme ensuite l'irone en son hydrazone ou en un autre produit de condensation avec une ammoniaque substituée, décomposable par les acides dilués. Supposons que l'on veuille préparer l'hydrazone. On laisse en présence pendant plusieurs jours, parties à peu près équimoléculaires d'irone brute et de phénylhydrazine, et on distille ensuite la substance huileuse avec un courant de vapeur d'eau. Les impuretés et l'excès d'hydrazine sont entraînés, tandis que l'hydrazone de l'irone reste dans la cornue. On ajoute de l'acide sulfurique dilué ou un autre acide et on distille à nouveau pour avoir le corps pur.

Propriétés. — L'irone est un liquide bouillant à 144° sous 16 millimètres; sa densité à 20° = 0,939; son indice de réfraction $n_D = 1,50113$; son pouvoir rotatoire est de + 40° pour une épaisseur de 100 millimètres.

La formule de constitution, que nous admettons sans démonstration, est la suivante (1) :



Signalons les principaux dérivés caractéristiques de l'irone. Leur préparation est la même que celle des dérivés correspondants de l'ionone, nous n'y insisterons donc pas pour le moment.

L'*ironoxime*, $C^{13}H^{20}AzOH$, cristallise dans la ligroïne en paillettes fusibles à 121°,5.

Sous l'influence de l'acide iodhydrique à chaud, l'irone se déshydrate en donnant un hydrocarbure, l'*irène*, bouillant à 113 — 115° sous 9 millimètres.

La *p-bromophénylhydrazone de l'irone* se présente sous la forme d'aiguilles groupées se ramollissant à 150° pour ne fondre qu'à 168 — 170°.

IONONE, $C^{13}H^{20}O$

Violette artificielle.

Préparation. — La substance odorante de la racine d'iris étant découverte, MM. Tiemann et Krüger (2) songèrent à la reproduire artificiellement. Ils pensèrent que cette cétone, de la formule $C^{13}H^{20}O$, pouvait s'obtenir en condensant une aldéhyde en C^{10}, avec l'acé-

(1) Tiemann, *D. Chem. Ges.*, XXXI, 845.
(2) Tiemann et Krüger, *D. Chem. Ges.*, XXVI, 2675.

tone ordinaire. Les chimistes du laboratoire Schimmel venaient de découvrir le citral, aldéhyde de la formule $C^{10}H^{16}O$. La condensation de cette aldéhyde avec l'acétone ordinaire devait fournir une cétone $C^{13}H^{20}O$.

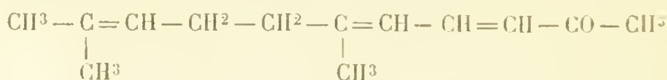


MM. Tiemann et Krüger obtinrent bien, en procédant ainsi, la cétone $C^{13}H^{20}O$ prévue théoriquement, mais ce corps ne possédait nullement le parfum de l'irone. Ayant reconnu que le principe odorant de la racine d'iris n'appartenait pas à la série acyclique, ils eurent l'heureuse idée de soumettre la cétone qu'ils avaient obtenue, et à laquelle ils donnèrent le nom de *pseudo-ionone*, à l'action d'un agent isomérisant. Un isomère cyclique prit naissance qui reçut le nom d'*ionone*.

La violette artificielle était découverte.

Donnons maintenant quelques détails sur sa préparation qui se divise en deux parties : 1° celle de la pseudo-ionone ; 2° celle de l'ionone.

1° *Préparation et purification de la pseudo-ionone.* — On agite pendant plusieurs jours des parties égales de citral et d'acétone ordinaire avec de l'eau de baryte. On obtient ainsi la pseudo-ionone :



La condensation du citral avec l'acétone s'opère, d'une manière générale, en présence des bases alcalines ou alcalino-terreuses. Les bases alcalines sont les agents de condensation les plus énergiques, mais elles provoquent la formation de produits de polymérisation. On fait usage pour obvier, dans la mesure du possible, à cet in-

convénient, de solutions diluées de bases alcalino-terreuses.

Les agents acides déshydratants provoquent, eux aussi, la condensation de l'acétone et du citral. On peut, par exemple, préparer la pseudo-ionone de la façon suivante : on mélange 50 parties de citral, 30 parties d'acétone, 100 parties d'anhydride acétique, 50 parties d'acide acétique cristallisable et 150 parties d'acétate de sodium. On chauffe ce mélange pendant plusieurs heures à l'ébullition, ou bien dans un autoclave à une température supérieure à 110°. On verse le produit dans l'eau et on neutralise la liqueur acide.

La pseudo-ionone étant obtenue, on la purifie de la façon suivante :

On extrait, au moyen de l'éther, le produit de la réaction et, après évaporation du dissolvant, on fait passer un courant de vapeur d'eau ; le citral et l'acétone qui n'ont pas réagi sont entraînés, le résidu est constitué par la pseudo-ionone et des produits de polymérisation dont on ne peut éviter la formation quelles que soient les précautions prises. Ce résidu est distillé sous pression réduite ; on recueille la portion bouillant entre 138 et 155° sous 12 millimètres. On peut évidemment pousser plus loin la purification, par une série de fractionnements méthodiques opérés dans le vide, en recueillant finalement la portion qui bout à 143-145° (1).

On peut aussi purifier la pseudo-ionone en passant par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfitique. Cette combinaison prend naissance lorsqu'on chauffe à

(1) Tiemann et Krüger, *Loc. cit.*

l'ébullition au réfrigérant ascendant, 1 partie de pseudo-ionone avec 1,5-2 parties de bisulfite de sodium additionné de 0,5-1 fois son poids d'eau. Au bout d'un certain temps variant entre une demi-heure et deux heures, on obtient un liquide limpide qui contient la combinaison bisulfitique. On le filtre, le lave avec de l'éther. Il faut un temps plus long que celui exigé par cette opération pour que l'acide sulfureux libre puisse isomériser la pseudo-ionone, on n'a donc pas à craindre la formation d'ionone. Quant au citral en excès, il est, dans les conditions de l'expérience, transformé en dérivé sulfoné.

La solution de dérivé bisulfitique est additionnée de glace et neutralisée avec précaution au moyen de la soude. On obtient ainsi la pseudo-ionone sous la forme d'un liquide jaune clair.

Une autre méthode encore peut être employée pour purifier la pseudo-ionone. Elle consiste à passer par l'intermédiaire de la semicarbazone. On traite la pseudo-ionone en solution alcoolique par un faible excès de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium. Au bout de douze heures, on précipite par l'eau la semicarbazone formée.

En opérant sur de la pseudo-ionone déjà fractionnée en présence de la quantité d'alcool juste nécessaire, on obtient la semicarbazone cristallisée qui se sépare peu à peu.

2° *Transformation de la pseudo-ionone en ionone et purification de l'ionone.* — La pseudo-ionone se transforme en son isomère cyclique à odeur de violette, l'ionone, sous l'influence des acides. On chauffe pendant plusieurs heures : 20 parties de pseudo-ionone, 100 par-

ties d'eau, 2,5 parties d'acide sulfurique et 100 parties de glycérine.

MM. Barbier et Bouveault (1) ont obtenu d'excellents rendements en opérant l'isomérisation au moyen de l'acide sulfurique concentré. Ils font tomber goutte à goutte, en agitant constamment, la pseudo-ionone dans l'acide sulfurique à 65-70 p. 100, refroidi énergiquement. Après dissolution complète, on chauffe pendant quelques instants au bain-marie, on verse ensuite le produit dans l'eau froide, on épuise au moyen de l'éther, on lave à l'eau, puis au carbonate de sodium, enfin on évapore l'éther et on purifie l'ionone par l'un des procédés qui seront décrits un peu plus loin.

M. Tiemann a indiqué plus récemment une méthode analogue d'isomérisation de la pseudo-ionone. On verra que l'isomérisation de la pseudo-ionone sous l'influence des acides fournit toujours l'ionone sous deux modifications (α et β). Si l'on emploie des acides concentrés, c'est ainsi que l'a constaté M. de Laire, la modification β qui prend naissance en quantité prépondérante. Le mode opératoire est le suivant : On fait couler goutte à goutte, en agitant constamment, une partie de pseudo-ionone dans 3-4 parties d'acide sulfurique concentré, bien refroidi, tout en laissant la température s'élever finalement à 30° (2). C'est, on le voit, à peu de chose près, le procédé indiqué par MM. Barbier et Bouveault.

Supposons maintenant obtenue de l'ionone brute. On l'extrait au moyen de l'éther, on évapore le dissolvant et on rectifie dans le vide le résidu de l'évaporation pour recueillir la fraction 125-126° sous 12 millimètres.

(1) Barbier et Bouveault, *Bull. Soc. chim.* (3), XV, 1002.
(2) E. de Laire, Brevet américain, n° 600429.

On peut encore purifier l'ionone, en passant, soit par son *oxime*, soit par sa *phénylhydrazone*.

L'iononoxime s'obtient par la méthode habituelle. Elle se présente sous une forme huileuse. Il en est de même de la phénylhydrazone qui s'obtient en chauffant modérément molécules égales de phénylhydrazine et d'ionone.

On débarrasse facilement par entraînement à la vapeur d'eau, ces deux combinaisons des impuretés volatiles qui les souillent. Quant aux impuretés non volatiles, on les sépare par une rectification ultérieure. La proportion de ces dernières impuretés est d'autant plus forte que le traitement de la pseudo-ionone par les acides dilués est plus court ; on obtient évidemment une isomérisation moins complète de la pseudo-ionone en ne pas prolongeant longtemps l'opération, mais il y a malgré cela intérêt à procéder ainsi pour faciliter la purification. D'ailleurs, lorsqu'on traite l'oxime ou la phénylhydrazone, comme d'ailleurs la semicarbazone de la pseudo-ionone, par un acide pour régénérer la cétone, on obtient exclusivement de l'ionone et non de la pseudo-ionone.

Si la proportion des impuretés non volatiles est considérable, on entraîne l'ionone par un très violent courant de vapeur d'eau.

Au lieu de passer par l'intermédiaire de l'oxime ou de la phénylhydrazone, il est préférable, pour la purifier, de transformer l'ionone en sa semicarbazone qui se dédouble plus aisément sous l'influence des acides.

La décomposition de l'oxime s'effectue au moyen d'un acide en solution aqueuse étendue, celle de la

phénylhydrazone et celle de la semicarbazone au moyen d'un acide en solution alcoolique diluée.

Ajoutons enfin que l'ionone peut être purifiée en passant par sa combinaison bisulfitique. On chauffe pendant six ou huit heures au réfrigérant ascendant l'ionone à purifier avec deux fois son poids de bisulfite de sodium additionné du quart ou de la moitié de son poids d'eau. Il se forme une solution bisulfitique soluble dans l'eau, on enlève les impuretés au moyen de l'éther. On remet enfin l'ionone en liberté à l'aide d'un alcali ou de l'acide sulfurique. Si l'ionone à purifier renferme de la pseudo-ionone, on détruit celle-ci, avant le traitement au bisulfite, en faisant digérer le mélange avec un hydrate alcalin : l'ionone résiste, la pseudo-ionone est polymérisée.

La purification de l'ionone a une très grande importance au point de vue de la valeur organoleptique du produit.

Propriétés de la pseudo-ionone et de l'ionone. — Il est bien évident que l'on ne devra pas attacher d'importance à une variation de quelques degrés quant aux points d'ébullition de la pseudo-ionone et de l'ionone ou aux points de fusion de leurs dérivés caractéristiques. Le premier de ces corps est en effet très apte à la polymérisation, la purification du second est très délicate. Voici, d'après M. Tiemann, les constantes physiques de ces deux cétones isomériques :

Pseudo-ionone :

Purifiée au moyen du bisulfite............	Eb. : 141-142°,5 (10mm,5) ; 141-143° (11mm,5) ; 143-145° (12mm). Densité à 20° : 0,8980 ; 0,8980 ; 0,8984. Ind. de réfr. n_D : 1,53155 ; 1,52868 ; 1,53346.
Purifiée par transformation en semicarbazone.............	Eb. : 147-150° (13mm) ; 146-148° (12mm) Densité à 20° : 0,9025 ; 0,8980 Indice de réfraction n_D : 1,5318 ; 1,5274

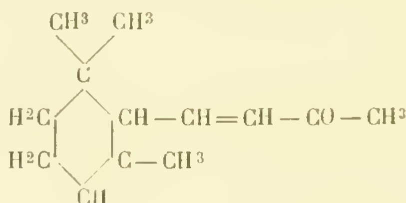
Purifiée par distillation fractionnée....	Eb. : 143-145° (10mm,5). Densité à 20° : 0,9044. Indice de réfraction n_D : 1,5275

Ionone :

Purifiée par distillation fractionnée....	Eb. : 126-126° (10mm) Densité à 20° : 0,9351 Indice de réfraction : $n_D = 1,507$
Purifiée par l'intermédiaire de la semi-carbazone..........	Eb. : 128-129° Densité à 22° : 0,9340 Indice de réfraction : $n_D = 1,507$
Purifiée par l'intermédiaire du dérivé bisulfitique	Eb. : 128-129° Densité à 18° : 0,9390 Indice de réfraction : $n_D = 1,5120$

Nous avons eu l'occasion, plus haut, d'écrire la formule de constitution de la pseudo-ionone, nous n'y reviendrons pas. Quant à la préparation de ses dérivés caractéristiques, nous l'indiquerons lorsque nous nous occuperons de son identification.

La démonstration de la formule de l'ionone ne saurait trouver place dans cet ouvrage, nous nous bornerons donc à indiquer cette formule :



qui, on le voit, ne diffère de celle de l'irone que par la position d'une double liaison.

Elle repose sur l'étude méthodique des produits de désagrégation de l'ionone.

Les dérivés caractéristiques de l'ionone vont être étudiés à propos de son identification.

Identification de la pseudo-ionone et de

l'ionone. — Cette question présentant le plus grand intérêt au point de vue de la défense des brevets relatifs à l'ionone, nous allons la traiter avec tous les détails qui pourront entrer dans le cadre de notre ouvrage.

1° Pseudo-ionone. — Décrivons les principaux dérivés qui permettent d'identifier la pseudo-ionone :

En mettant en contact la pseudo-ionone, préalablement purifiée par distillation fractionnée, en solution dans la quantité d'alcool strictement nécessaire, avec un faible excès de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium, on observe au bout de quelques heures la formation de cristaux de *pseudo-iononesemicarbazone*, $C^{10}H^{20}=Az-AzH-CO-AzH^2$. Au bout d'un jour le rendement atteint 20 p. 100 de la pseudo-ionone employée. Cette semicarbazone est un mélange de plusieurs isomères, son point de fusion oscille entre 110 et 142°. Mais, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, on arrive toujours à un produit fondant à 142°.

On prépare la *pseudo-ionone-p-bromophénylhydrazone* en traitant une solution de pseudo-ionone dans l'acide acétique par une solution acétique de 10 p. 100 de p-bromophénylhydrazine. En précipitant par l'eau, on obtient une huile qui se solidifie dans un mélange réfrigérant. Essorée sur de la porcelaine, cette substance cristallise dans la ligroïne. On obtient, après plusieurs cristallisations, des cristaux fusibles à 102-104° qui ne se conservent qu'en tubes scellés.

On peut aussi caractériser la pseudo ionone en la transformant en *ionone*. Il suffit pour cela de chauffer le produit pendant une ou deux heures avec un acide moyennement dilué. L'ionone s'identifie ensuite comme

il sera dit plus loin, par exemple au moyen de sa p-bromophénylhydrazone fusible à 142-143°.

On a aussi un moyen sûr de rechercher qualitativement la pseudo-ionone dans sa transformation, par l'acide sulfurique concentré, en *β-ionone* dont la semicarbazone, séparée de celle de l'*α-ionone* par cristallisations dans l'alcool, est en prismes caractéristiques fusibles à 148°.

L'acide iodhydrique convertit la pseudo-ionone en ionone, puis celle-ci en un hydrocarbure, $C^{13}H^{18}$, l'*ionène* qui, oxydé par le permanganate fournit un acide, l'*acide ionirégène-tricarbonique*, dont l'*anhydride* fond à 214°. La réaction s'effectue en chauffant pendant dix ou douze heures au réfrigérant à reflux : 150 parties d'acide iodhydrique (densité = 1,7), 120 parties d'eau, 2-3 parties de phosphore rouge et 30 parties du produit à examiner. On entraîne par un courant de vapeur, on extrait l'ionène au moyen de l'éther et on le rectifie sur du sodium dans le vide. On le traite ensuite en présence de l'eau par du permanganate, tant que celui-ci se décolore rapidement. On filtre, on concentre, on acidule par l'acide sulfurique et on extrait au moyen de l'éther l'acide ionirégène-tricarbonique. Celui-ci, cristallisé dans l'eau bouillante, perd de l'eau vers 150° et se transforme en anhydride fusible à 214°.

2° Ionone. — La p-bromophénylhydrazine est un réactif parfait de l'ionone. On la fait agir sur cette cétone, en solution à 10 p. 100 dans l'acide acétique cristallisable. La *p-bromophénylhydrazone* ne tarde pas à se séparer sous la forme de cristaux caractéristiques qui fondent en général à 139°, après avoir été séchés sur des plaques de porcelaine poreuse, et

à 142-143° après un nombre suffisant de cristallisations dans l'alcool (1).

La recherche de l'ionone peut encore être effectuée comme celle de la pseudo-ionone, en caractérisant l'*ionène* et l'*acide anhydro-ionirégène-tricarbonique*, fusible à 214°.

Enfin on la caractérisera en la dédoublant en ses deux modifications, l'α et la β-ionone et identifiant cette dernière par sa semicarbazone qui s'obtient, dans ces conditions, assez facilement à l'état cristallisé. Il ne faut cependant pas que l'ionone dont on part contienne des impuretés à côté des deux formes isomériques : α et β-ionone.

α et β-ionone.

L'ionone du commerce contient deux modifications isomériques de cette cétone : l'une a été désignée sous le nom d'α-ionone, elle se forme en quantité prédominante lorsqu'on isomérise la pseudo-ionone par les acides dilués ; l'autre, appelée β-ionone, prend naissance en proportion plus considérable que la modification α lorsque l'isomérisation est effectuée à l'aide des acides concentrés. Nous allons passer en revue les principaux dérivés particuliers à chacune des deux modifications.

β-IONONE. — Les conditions d'isomérisation de la pseudo-ionone favorables à la formation de la β-ionone ont été indiquées plus haut. Nous n'y reviendrons pas. La réaction à laquelle nous faisons allusion (isomérisation par l'acide sulfurique concentré) étant effectuée,

(1) TIEMANN, *D. Chem. Ges.*, XXVIII, 1754.

on sépare le produit distillant entre 135 et 145° sous 18 millimètres. Pour en éliminer l'α-ionone, on le dissout dans l'alcool et on additionne cette solution alcoolique d'une solution aqueuse renfermant un léger excès de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium. La semicarbazone de la β-ionone se dépose bientôt ; celle de l'α-ionone est plus soluble et cristallise difficilement, on l'élimine donc aisément par cristallisations répétées.

La semicarbazone de la β-ionone est décomposée par la quantité théorique d'acide sulfurique. La réaction commence à froid. On ajoute de l'eau, on épuise au moyen de l'éther, on évapore le dissolvant et l'on rectifie dans le vide la β-ionone ainsi obtenue.

Elle bout à 127-128°,5 sous 10 millimètres, à 134°,5-135°,5 sous 14^{mm},5 et à 140° sous 18 millimètres. Densité = 0,946 à 17°. Indice de réfraction n_D = 1,521. Son odeur est très peu différente de celle de l'α-ionone et de l'irone.

β-*ionone-semicarbazone.* — Grandes aiguilles aplaties fusibles à 148-149°, jaunissant rapidement à l'air.

β-*ionone-p-bromophénylhydrazone.* — S'obtient comme il a été dit à propos de l'ionone ordinaire. Elle est plus soluble dans les dissolvants usuels que le dérivé correspondant de l'α-ionone. Fond à 115-116°. Cristallise dans la ligroïne en tables rectangulaires, tandis que le dérivé correspondant de l'α-ionone se présente sous la forme de longues aiguilles.

β-*iononoxime.* — S'obtient par la méthode habituelle. Liquide incristallisable qui, chauffé pendant plusieurs heures avec 1 molécule d'acide monochloracétique et 2 molécules de potasse caustique, donne l'*acide* β-*ionono-*

oximacétique, cristallisant dans la ligroïne en paillettes fusibles à 103°.

Hydrazone de la β-ionone. — Elle prend naissance quand on traite la β-ionone en solution alcoolique faible par le sulfate d'hydrazine et l'acétate de sodium en présence d'un peu d'acide acétique. Après cristallisation dans l'alcool bouillant, elle se présente sous la forme de prismes rhombiques fusibles à 104-105°.

Ionène correspondant à la β-ionone. — Il est identique à celui obtenu avec l'ionone ordinaire.

α-IONONE. — Pour obtenir l'α-ionone, on part de l'ionone du commerce dont on extrait la β-ionone au moyen de sa semicarbazone. Des eaux mères riches en semicarbazone de l'α-ionone on régénère l'ionone.

L'ionone ainsi obtenue ne renferme plus que de petites quantités de β-ionone. On la transforme en oxime qui, abandonnée à elle-même à basse température, laisse déposer, au bout d'un certain temps, des cristaux d'α-iononoxime. On purifie ceux-ci par cristallisation dans la ligroïne refroidie à —10 ou —20°. Ils fondent alors à 89-90° et régénèrent l'α-ionone sous l'action de l'acide sulfurique dilué.

L'α-ionone possède une odeur de violette, un peu plus fine même que celle de la β-ionone. Elle bout à 123-124° sous 11 millimètres, à 134-136° sous 17 millimètres. Densité = 0,932 à 20°. Indice de réfraction $n_D = 1,4980$.

α-ionone-semicarbazone. — Plus soluble dans la ligroïne que la modification β. Cristallise dans le benzène chaud ou dans un mélange de benzène et de ligroïne. Ne cristallise pas dans l'alcool. Fond à 107-108°.

α-ionone-p-bromophénylhydrazone. — Se ramollit à 135° pour fondre nettement à 142-143°.

α-iononoxime. — Fond à 89-90°. *L'acide α-iononoximacétique* fond à 98-99°, après cristallisation dans la ligroïne.

Ionène. — Identique à celui fourni par l'ionone ordinaire et la β-ionone.

Transformation de l'α-ionone en β-ionone, et inversement. — L'α-ionone se transforme en la modification β sous l'influence de l'acide sulfurique concentré.

La β-ionone se convertit en α-ionone par ébullition avec la potasse alcoolique, mais il se produit toujours, dans cette réaction, des matières résineuses.

Exemple de recherche analytique de la pseudo-ionone et de l'ionone.

En 1896, MM. Fritzsche et Cie ont pris un brevet pour la fabrication d'un produit qu'ils ont appelé « essence de violette artificielle », et qui, d'après M. Tiemann et d'autres savants, n'est autre chose que l'ionone. La question devait évidemment ne point rester sur le terrain purement scientifique, des discussions n'ont pas tardé à s'engager desquelles a jailli une vive lumière. L'étude des produits que MM. Fritzsche et Cie appellent « pseudo-essence de violette » et « essence de violette » a donné lieu à d'importantes recherches analytiques et nous offre aujourd'hui un excellent exemple d'identification de l'ionone et de la pseudo-ionone.

Il y a donc lieu de signaler ces produits, de discuter leurs modes de préparation et leur nature chimique,

Voici la description du procédé de préparation de l'« essence de violette artificielle » :

On dissout 1 kilogramme d'acétone et 0kg,5 de citral dans 1kg,5 d'alcool. On ajoute, en ayant soin d'agiter, 1 litre d'une solution concentrée, fraîchement filtrée et claire, de chlorure de chaux ; la masse s'échauffe, on la soumet à l'ébullition au réfrigérant ascendant pendant six heures environ. Après refroidissement on ajoute 10 litres d'eau, on décante l'huile qui se réunit à la surface, on en élimine l'excès de citral et d'acétone au moyen d'un courant de vapeur d'eau, puis on la fait bouillir pendant un jour au moins avec 5 litres d'une solution étendue de chlorure de fer de densité 1,25 environ. Le produit obtenu, séparé de la solution de chlorure de fer, est purifié par la vapeur d'eau. Le citral peut être remplacé par une quantité double d'essence de lemon grass, et le chlorure de chaux par une solution aqueuse de bioxyde de baryum.

Dans la première phase de la réaction on obtient la « pseudo-essence de violette », qui se transforme en « essence de violette » dans la deuxième phase.

Des brevets ont été pris pour la séparation des prétendues aldéhydes multiples de l'essence de lemon grass. Cette question a été élucidée plus haut.

En outre, la méthode de préparation de la « pseudo-essence de violette » que nous venons de décrire a reçu la modification suivante :

On chauffe de l'« aldéhyde citriodorique » ou de l'« allolémonal » avec de l'acétone et une solution de chlorure de chaux en ajoutant la quantité voulue de nitrate de cobalt, pour que vers la fin de l'opération la

réaction soit aussi neutre que possible. La « citriodorylidène-acétone » ou l' « alloléinonylidène-acétone » sont transformées en cétones cycliques correspondantes au moyen de l'acide sulfurique concentré par exemple, ou bien par une solution aqueuse de bisulfate de sodium, ou encore d'une solution d'acide arsénieux.

M. Ziegler (1) prétend que la « pseudo-essence de violette » est différente de la pseudo-ionone et que le produit désigné sous le nom d' « essence de violette » est distinct de l'ionone, appuyant son affirmation sur la présence, dans l'essence de lemon grass, d'aldéhydes différentes du citral. Nous sommes fixés sur ce point; il suffit de nous reporter à ce qui a été dit à propos du citral.

Si l'on admet, avec M. Tiemann, que l'essence de lemon grass ne contient pas d'isomère chimique du citral, il faut, pour que la dénommée « essence de violette » soit différente de l'ionone, que les mécanismes des préparations de ces corps soient différents. C'est ce que nous essayerons de voir bientôt.

Si, par contre, on admet, avec M. Bouveault, que l'essence de lemon grass renferme deux citrals ne différant que par la position d'une double liaison, on est forcé de reconnaître que le mélange de deux citrals, dont l'un est beaucoup plus abondant que l'autre, donne toujours de l'ionone. M. Dœbner a fait la juste remarque que la solution de chlorure de chaux, avant de provoquer la condensation du citral et de l'acétone, se décompose en présence de l'acétone et de l'alcool en chloroforme, chlorure de calcium et *hydrate de cal-*

(1) Ziegler, *Journ. prakt. Chem.* (2), LVIII, 493.

rium. On est, par conséquent, fort tenté de conclure que la condensation s'effectue grâce à la présence de cet hydrate alcalino-terreux, c'est-à-dire qu'on retombe sur le procédé Tiemann et Krüger.

En outre, M. Tiemann a constaté que le nitrate de cobalt a pour effet de diminuer la proportion d'hydrate de calcium ; si l'on en emploie une quantité suffisante pour qu'il ne se forme plus de ce dernier corps, ou bien si l'on transforme, au fur et à mesure de sa formation, l'hydrate de calcium en carbonate de calcium, ni le citral, ni la portion aldéhydique de l'essence de lemon grass ne se condensent avec l'acétone.

M. Ziegler a voulu donner plus de valeur à son argumentation en signalant des différences entre les constantes physiques de la « pseudo-essence de violette » et de l' « essence de violette artificielle » et celles de la pseudo-ionone et de l'ionone.

De faibles différences entre les points de fusion des semicarbazones et des p-bromophénylhydrazones correspondantes ont été signalées aussi par le même auteur.

Reproduisons d'ailleurs, en regard les unes des autres, les propriétés indiquées par M. Ziegler pour la « pseudo-violette » et l' « essence de violette artificielle », ainsi que les propriétés de la pseudo-ionone et de l'ionone :

I

	Pseudo-violette.	Pseudo-ionone.
Point d'ébullition sous 12mm.............	155-170°	133-145°
Densité à 20°............................	0.898	0.9044
Indice de réfraction n_D..................	1,537	1,5275
Point de fusion de la modification la plus facilement accessible de la semi-carbazone..........................	143°	142°

II

		Essence de violette artificielle.		Ionone
Point d'ébullition.	Sous 12^{mm}..	145-150°	Sous 10^{mm}.	126-128°
	Sous 760^{mm}.	271-273°	Sous 755^{mm}.	254-258°
Densité	A 15°.	0,952	A 20°.	0,9351
Indice de réfraction n_D		1,512		1,507
			La plus accessible	
			de l'α-ionone.	de la β-ionone.
Point de fusion de la semicarbazone		142°	138°	148°
			Première fraction	
			de l'α-ionone.	de la β-ionone.
Point de fusion de la *p*-bromophénylhydrazone		146°	142-143°	115-116

D'après M. Tiemann, tandis que l'ionone et la pseudo-ionone sont des individus chimiques, l'essence de violette artificielle et la pseudo-violette ne sont autre chose que les produits bruts de la réaction.

En outre, si l'on se souvient que les cétones non saturées se transforment facilement en polymères; si l'on considère que suivant la façon dont elle a été préparée, l'ionone renferme des proportions variables des deux modifications α et β dont les propriétés physiques sont un peu différentes; si enfin on ajoute que la détermination du point de fusion de l'α-ionone-p-bromophénylhydrazone, composé bien caractéristique de l'ionone, mais très instable, présente certaines difficultés, on admettra aisément avec M. Tiemann que les nombres indiqués par M. Ziegler sont loin de constituer des arguments solides en faveur de la non-identité entre la pseudo-violette et la pseudo-ionone. Ils indiquent au contraire, d'après M. Tiemann, que la pseudo-ionone est la partie essentielle de la « pseudo-violette », et

l'ionone, la partie essentielle de l' « essence de violette artificielle ».

D'ailleurs, M. Tiemann a préparé une quantité notable de « pseudo-violette » en suivant les indications des brevets de MM. Fritzsche et Cie, c'est-à-dire par condensation de l'acétone avec le citral de l'essence de lemon grass, en présence d'une solution de chlorure de chaux comme agent de condensation. Il a transformé ensuite le produit obtenu en « essence de violette artificielle » au moyen d'une solution aqueuse de bisulfate de sodium.

Nous avons vu que l'isomérisation peut, d'après les brevets Fritzsche, s'effectuer au moyen, soit du bisulfate de sodium, soit de l'acide arsénieux, soit du chlorure ferrique. Celui-ci se décompose en donnant de l'acide chlorhydrique, lorsqu'on le chauffe avec des substances organiques. L'action de ces agents a été étudiée par M. Tiemann, qui a montré que, sous l'influence des acides, la pseudo-ionone se transforme toujours en ionone.

Cette remarque faite, décrivons les produits obtenus par M. Tiemann en suivant les indications des brevets Fritzsche :

La « pseudo-violette » brute se présente sous la forme d'un liquide jaunâtre distillant entre 135 et 165° sous 15 millimètres, de densité égale à 0,899. Son activité optique, d'ailleurs variable, est due à la présence de substances étrangères.

La semicarbazone obtenue avec cette « pseudo-violette » présente les propriétés du mélange de semicarbazones qu'on obtient à partir de la pseudo-ionone. Par cristallisation dans le benzène, la ligroïne et l'alcool,

on arrive à la semicarbazone de la pseudo-ionone, qui fond à 142°.

Des semicarbazones cristallisées, on peut *régénérer*, au moyen de l'acide sulfurique en solution alcoolique, la pseudo-ionone inactive, bouillant à 145-147° sous 13 millimètres, de densité 0,8984 à 20°, d'indice de réfraction $n_D = 1,5335$.

On arrive au même produit inactif en purifiant la « pseudo-violette » par le bisulfite de sodium.

M. Tiemann, pour compléter l'identification avec la pseudo-ionone de la partie essentielle de la « pseudo-violette », a transformé celle-ci en β-ionone par la méthode connue. Il a obtenu un rendement de 50 p. 100 et caractérisé la β-ionone par sa transformation en semi-carbazone fusible à 148°.

Traitée par l'acide iodhydrique et le phosphore rouge, la « pseudo-violette » a fourni, avec un rendement de 50 p. 100, de l'ionène que l'oxydation au moyen du permanganate de potassium d'abord, de l'acide chromique et de l'acide sulfurique ensuite, a transformé en acide ionirégène-tricarbonique. L'anhydride de cet acide fond bien à 214°.

Quant à l' « essence de violette artificielle » préparée d'après le brevet Fritzsche, elle bout à 130-150° sous 15 millimètres en laissant un résidu de 10 p. 100. Sa densité à 20° est de 0,9301. Elle renferme encore de notables quantités de pseudo-ionone qu'on peut éliminer par une courte ébullition avec la potasse alcoolique qui résinifie plus rapidement la pseudo-ionone que l'ionone. Le produit, entraîné ensuite par la vapeur d'eau, bout à 130-139° sous 15 millimètres et possède une densité de 0,939 à 17°. L'ionone commerciale, traitée de la

même façon, bouillait ensuite à la même température et avait pour densité 0,9346 à 20°.

M. Tiemann conclut que l' « essence de violette artificielle » renferme, comme partie principale, de l'ionone. Il appuie d'ailleurs son affirmation sur d'autres faits que nous allons relater.

Le produit obtenu en traitant la « violette artificielle » par la p-bromophénylhydrazine en solution acétique a été additionné de beaucoup d'eau, puis épuisé au moyen de l'éther et la solution éthérée lavée à l'eau. Le résidu de l'évaporation de l'éther a été soumis à l'action d'un courant de vapeur d'eau pour éliminer les impuretés volatiles.

50 grammes d' « essence de violette artificielle » déviant de — 2° ont abandonné, par ce traitement, 6 grammes, soit 12 p. 100 d'une huile dénuée de toute odeur de violette et ne renfermant plus aucune quantité appréciable de produit cétonique. Cette huile déviait de — 13° 45' (l = 100 millimètres), elle était constituée presque exclusivement par des terpènes actifs.

Pour séparer les cétones contenues dans l' « essence de violette » et pour les caractériser, M. Tiemann a préféré passer par l'intermédiaire des semicarbazones, régénérant plus facilement ces cétones que ne le font les p-bromophénylhydrazones.

A cet effet, on dissout 50 grammes d' « essence de violette artificielle » avec 40 grammes de chlorhydrate de semicarbazide et 60 grammes d'acétate de sodium dans de l'alcool dilué. Au bout de vingt-quatre heures, le produit de la réaction est additionné de beaucoup d'eau, puis épuisé au moyen de l'éther et l'extrait éthéré lavé avec une solution de carbonate de sodium. Le

résidu de l'évaporation de l'éther est soumis à l'action entraînante de la vapeur d'eau. On recueille ainsi 11 grammes (22 p. 100) d'un liquide renfermant encore des traces d'ionone, déviant de — 10° 40' pour 100 millimètres et renfermant dès lors la totalité des terpènes actifs contenus dans l'essence de violette.

Les semicarbazones huileuses, entraînées par la vapeur d'eau, dédoublées par l'acide sulfurique en présence d'alcool, donnent un mélange inactif d'ionone et de pseudo-ionone, 60 p. 100 du poids de l' « essence de violette » employée.

On détruit par la potasse alcoolique la pseudo-ionone et on entraîne par un violent courant de vapeur d'eau la cétone inaltérée. On recueille alors de l'ionone presque pure, bouillant vers 130-135° sous 15 millimètres de densité 0,938 à 20°, d'indice de réfraction $n_D = 1,5075$.

La séparation du mélange inactif d'ionone et de pseudo-ionone à partir de l' « essence de violette » peut aussi s'effectuer au moyen du bisulfite de sodium.

Pour démontrer d'une façon plus rigoureuse que l'ionone constitue la partie importante de l' « essence de violette », M. Tiemann y a recherché directement les modifications α et β de l'ionone ; il a oxydé ensuite l'ionène qui en dérive, le transformant ainsi en acide ionirégène-tricarbonique, puis en anhydride de cet acide.

L'α-ionone peut être isolée en passant par l'intermédiaire de la p-bromophénylhydrazone fusible à 142-143°. Pour cela on dissout l' « essence de violette » dans six fois son poids d'acide acétique, et on ajoute un excès de solution concentrée de p-bromophénylhydrazine dans l'acide acétique. Au bout d'une demi-heure on

recueille les cristaux formés, on les lave avec une petite quantité d'acide acétique et on les sèche rapidement sur une plaque poreuse à la température ordinaire. Le produit est purifié ensuite par deux cristallisations dans la ligroïne et dans l'alcool, il fond alors à 142-143° et possède la forme caractéristique de l'α-ionone-p-bromophénylhydrazone.

La présence de la β-ionone peut être démontrée d'une façon rapide et complète en passant par l'intermédiaire de la β-ionone-semicarbazone, fusible à 148°. Toutefois, l' « essence de violette artificielle » renferme à côté des α et β-ionones, des terpènes et de la pseudo-ionone, cette dernière rendant très difficile la cristallisation des semicarbazones de l'α et de la β-ionone. Il y a par conséquent intérêt à détruire tout d'abord la pseudo-ionone en chauffant quelque temps le produit avec de la potasse alcoolique et séparant ensuite, par un fort courant de vapeur, les autres parties constituantes de l' « essence de violette » d'avec la pseudo-ionone résinifiée.

L' « essence de violette » ainsi traitée donne un mélange de semicarbazones fondant à 115° après cristallisation à froid dans la ligroïne. Trois nouvelles cristallisations dans l'alcool permettent d'obtenir de la β-ionone-semicarbazone fondant d'une façon régulière à 148°.

Enfin, en chauffant 50 grammes d' « essence de violette » pendant quinze heures avec de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge, M. Tiemann a obtenu environ 20 grammes d'ionène brut qui, oxydés d'abord par le permanganate de potassium, ensuite par le mélange chromique, ont donné de notables quantités

d'acide ionirégène-tricarbonique dont l'anhydride fondait à 214°.

M. Tiemann conclut de ces expériences multiples et rigoureuses que l'ionone constitue la partie essentielle de l' « essence de violette artificielle ». Nous avons tenu à les décrire tout au long pour donner un exemple d'analyse dans lequel se trouvent réunis tous les cas intéressants : étude des circonstances de formation d'une essence de violette, recherche et purification de la pseudo-ionone et de l'ionone.

Applications de l'ionone. — L'ionone, grâce à son odeur exquise de violette, est très employée pour renforcer le parfum de la violette naturelle avec laquelle elle donne un suave bouquet.

Au point de vue économique, on peut faire une fort intéressante remarque : la découverte de l'ionone, produit dont l'emploi est très considérable, n'a nullement porté préjudice à la culture de la violette dans le département des Alpes-Maritimes. Cette culture, en effet a pu s'étendre depuis 1893 sans préjudice pour le prix de vente de la fleur. Il faut donc admettre que l'écoulement de l'ionone entraîne celui de la violette naturelle, les deux produits se complétant mutuellement d'une façon merveilleuse (1).

Le *Bulletin semestriel* de MM. Schimmel et Cie mentionne un certain nombre de mélanges à base d'ionone qui ont été lancés dans le commerce sous les noms les plus divers et les plus fantaisistes :

(1) Nous devons cependant faire remarquer que le prix des violettes a été très bas en 1899 et fort peu rémunérateur pour les cultivateurs qui n'avaient pas de contrat avec les fabricants de matières premières pour la parfumerie. Cette pénible situation a été créée par l'importation de violettes italiennes.

Violettol. — Mélange de :

Ionone	10 p. 100
Aldéhyde salicylique	90 —

Florentinol. — Mélange de :

Ionone	20 p. 100
Acides gras (probablement acides palmitique et stéarique)	80 —

Cristaux d'ionone. — Ce produit, par ébullition avec l'eau, perd toute odeur de violette pour acquérir celle du musc artificiel. La recherche de l'azote par transformation en bleu de Prusse a fourni des résultats positifs. Chauffé avec du sodium, le produit a donné lieu à une détonation, ce qui permet de conclure à la présence de produits nitrés. L'antifébrine ne fait point partie du mélange.

Il semble donc que les soi-disant « cristaux d'ionone » aient été obtenus en faisant cristalliser un musc artificiel dans l'ionone.

Violette concrète. — Sous ce nom, on a trouvé dans le commerce américain un produit coloré artificiellement en vert, qui, dissous dans l'éther de pétrole, a laissé déposer des cristaux de musc artificiel. En agitant ce produit avec de l'alcool à 80°, puis filtrant la solution froide, on a obtenu une liqueur qui, additionnée de p-bromophénylhydrazine, a donné naissance à un précipité jaune. Après cristallisation dans l'alcool bouillant, la substance précipitée a donné des houppes transparentes fusibles à 156°. Le principe odorant était donc, non pas l'ionone, mais bien l'irone. Le produit était constitué par un mélange de corps gras, d'essence d'iris et de musc artificiel.

CHAPITRE VI

OLIDES

Le seul représentant de ce groupe, intéressant, au point de vue de la parfumerie, est la coumarine, dont nous allons immédiatement entreprendre l'étude.

COUMARINE, $C^9H^6O^2$

État naturel. — La coumarine, longtemps confondue avec l'acide benzoïque, se trouve à l'état naturel dans la fève tonka, fruit du *Dipterix odorata* Wild (1), dans les fleurs de mélilot (2), dans l'aspérule odorante (3), dans l'*Anthoxanthum odoratum* (4), dans les feuilles de faham (5), dans les feuilles d'*Aceras anthropophora* fermentées (Cauvet), dans les fruits de la plante qui fournit le baume du Pérou (*Myroxylon Pereiræ* Klotsch).

C'est Guibourt (6) qui a reconnu la différence entre la coumarine et l'acide benzoïque.

Extraction. — On peut extraire la coumarine des fèves tonka ; pour cela, on les coupe en petites tranches et on les traite par l'alcool à 80 p. 100 à l'ébullition.

(1) Boullay et Boutron, *Berz. Jahresb.*, XIV, 311.
(2) Guillemette, *Journ. de Pharm.*, 1835, 172.
(3) Kossmann, *Journ. de Pharm.* (3), V, 393.
(4) Bleibtreu, *Ann. Chem.*, LIX, 177.
(5) Gobley, *Journ. de Pharm.* (3), XVII, 348.
(6) Guibourt, *Hist. nat. des drogues simples*, III, 351.

Après un long contact, on filtre, on épuise encore une fois le résidu et on le fait cristalliser.

Industriellement, c'est des feuilles du *Liatrix odoratissima* qu'on extrait la coumarine.

Le *Liatrix odoratissima*, appelé en Amérique « Deer tongue », croît en Virginie, en Floride et dans la Caroline. Des quantités considérables de feuilles de cette plante s'étaient accumulées à New-York et à Hambourg, qui ne tardèrent pas à s'épuiser, aussi rencontre-t-on actuellement quelques difficultés à se procurer la matière première.

L'extraction est très simple, elle s'opère à l'aide d'un dissolvant volatil, le benzène par exemple.

Préparation. — On peut préparer artificiellement la coumarine, mais les méthodes connues actuellement ne permettent pas de l'obtenir à un prix assez bas pour être employées concurremment avec le procédé qui consiste à extraire la coumarine du *Liatrix odoratissima*.

Procédé Perkin. — M. Perkin (1) a indiqué un mode de préparation consistant à traiter l'aldéhyde salicylique sodée par l'anhydride acétique. Il se forme de l'aldéhyde acétyl-salicylique qui, en perdant une molécule d'eau, donne de la coumarine.

L'aldéhyde salicylique sodée est traitée par l'anhydride acétique qui, rapidement, lui fait perdre sa couleur jaune et la dissout en même temps que la température s'élève. Lorsque l'échauffement diminue, on fait bouillir le mélange pendant quelques instants, puis on l'additionne d'eau. Une huile se précipite. On la distille et l'on recueille tout d'abord un peu d'anhy-

(1) Perkin, *D. Chem. Ges.*, VIII, 1599.

dride acétique, ensuite de l'aldéhyde salicylique, enfin vers 290° une substance cristallisant par refroidissement. Ce n'est autre chose que la coumarine. On la purifie par compression entre des doubles de papier-filtre et cristallisation dans l'alcool.

Procédé Tiemann et Herzfeld. — MM. Tiemann et Herzfeld ont apporté au procédé Perkin une heureuse modification. Ils chauffent pendant quelques heures au bain d'huile :

Aldéhyde salicylique	3	parties.
Anhydride acétique	5	—
Acétate de sodium sec	1	—

Ils traitent ensuite par l'eau le produit de la réaction. Une huile se sépare qui renferme de la coumarine et un acide. On l'extrait au moyen de l'éther et on agite la solution éthérée avec une solution de carbonate de sodium qui enlève l'acide. On met en liberté cet acide, qui n'est autre que l'acide acétyl-ortho-coumarique, en acidulant la solution alcaline.

On évapore l'éther, le résidu est constitué par la coumarine qu'il suffit alors de purifier.

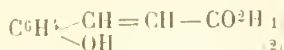
En chauffant l'acide acétyl-ortho-coumarique au-dessus de son point de fusion (146° environ), on obtient un dégagement de vapeurs d'acide acétique en même temps qu'une huile se forme qui, débarrassée de l'acide non décomposé par agitation avec le carbonate de sodium, cède à l'éther de la coumarine.

Remarque de M. Reychler. — M. Reychler (1) a constaté que lorsqu'on fait réagir des produits bien purs et qu'on opère à une température suffisamment élevée,

(1) Reychler, *Bull. Soc. chim.* (3), XVII, 515.

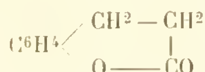
la réaction de M. Perkin ne paraît pas exiger la présence de sel alcalin, ou tout au moins qu'il est possible d'obtenir synthétiquement de la coumarine sans l'intervention de la moindre trace d'acétate de sodium. La coumarine a pu être obtenue en effet en chauffant 64 grammes d'aldéhyde salicylique avec 102 grammes d'anhydride acétique en quatre tubes scellés à 180° pendant six heures, et soumettant ensuite le produit de la réaction à la distillation fractionnée.

Modes d'obtention. — M. Ebert a obtenu la coumarine en traitant l'acide o-coumarique,

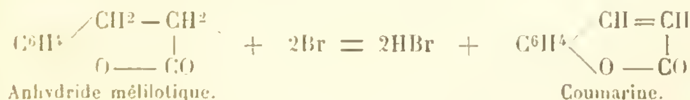


par l'acide bromhydrique. Nous verrons plus loin que la réaction inverse s'effectue facilement.

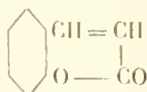
L'anhydride mélilotique,



chauffé au bain d'huile et traité par la vapeur de brome, fournit également de la coumarine (2). Il y a simplement déshydrogénation, d'après l'équation :



Propriétés. — La coumarine,



(1) EBERT, *Ann. Chem.*, CCXXVI, 347.
(2) HOCHSTETTER, *Ann. Chem.*, CCXXVIII, 355.

cristallise dans l'éther en cristaux rhombiques fusibles à 67° et bouillant à 290°,5-291°. D'après M. Reychler, elle fond entre 65 et 70° et bout à 297-299°. Son odeur est agréable.

Elle est très peu soluble dans l'eau froide, mais se dissout assez abondamment dans l'eau chaude et surtout dans l'alcool.

Chauffée avec une solution concentrée de potasse, elle donne de l'acide o-coumarique, mais une telle transformation s'effectue le plus facilement au moyen de l'éthylate de sodium. On dissout 3gr,5 de sodium dans 60-70 centimètres cubes d'alcool, on ajoute 10 grammes de coumarine et on chauffe à l'ébullition pendant une ou deux heures. On distille l'alcool et on traite le résidu par l'acide chlorhydrique qui met en liberté l'acide o-coumarique. Celui-ci est purifié par transformation en sel de sodium qu'on lave à l'éther ; on précipite de nouveau l'acide coumarique et on le fait cristalliser dans l'eau bouillante (1).

L'acide o-coumarique, qui est un dérivé caractéristique de la coumarine, se présente sous la forme de longues aiguilles fusibles à 207-208° (Perkin), à 208° (Ebert), à 205-206° (Fischer et Kuzel). Lorsqu'on la fond avec la potasse, la coumarine se décompose en acide acétique et acide salicylique.

L'amalgame de sodium, en présence de l'eau, transforme la coumarine en acide mélilotique, ce dernier redonnant, avons-nous vu, de la coumarine par déshydrogénation.

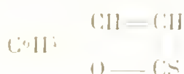
Le chlore réagit sur la coumarine en solution chlo-

(1) Ebert, *Ann. Chem.*, CCXXVI, 347. — *Bull. Soc. chim.* (2), XLV, 342.

roformique pour donner le *dichlorure*, $C^9H^6Cl^2O^2$.

Avec le brome, on obtient le *dibromure*, $C^9H^6Br^2O^2$, fusible à 105°.

En chauffant parties égales de coumarine et de persulfure de phosphore, P^2S^5 à 120°, en solution benzénique, on obtient la *thiocoumarine*.



Celle-ci, dissoute dans l'alcool et chauffée avec le chlorhydrate d'hydroxylamine et la soude, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène sulfuré, donne l'*oxime*,



qui cristallise dans l'eau en aiguilles fusibles à 131° (1).

Falsification. — La coumarine que l'on rencontre dans le commerce est quelquefois fraudée avec l'acétanilide (antifébrine).

Une semblable adultération se reconnaît facilement à la présence de l'azote dans le produit suspect. En outre, l'examen microscopique permet de constater que les cristaux ne sont pas homogènes.

Si l'on chauffe la substance à examiner pendant une heure à 60° environ avec une solution de potasse à 3 p. 100, on perçoit l'odeur caractéristique de l'aniline. Après addition de quelques gouttes de chloroforme au liquide alcalin, une odeur désagréable de phénylcarbylamine se dégage. Avec le chlorure de chaux, l'aniline donne une coloration bleue caractéristique.

(1) Tiemann, *D. Chem. Ges.*, XIX, 1662.

La proportion d'acétanilide peut être déterminée très simplement par le dosage de l'azote dans le produit falsifié.

Applications. — La coumarine, dans les savons de toilette par exemple, fixe admirablement les parfums.

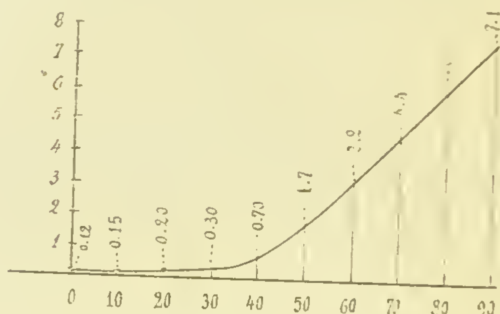


Fig. 23. — Solubilités de la coumarine dans l'alcool à la température de 0°. (Les divisions horizontales indiquent le degré de l'alcool ; les divisions verticales. les proportions, en centièmes, de coumarine dissoute.)

Elle est avantageusement employée à l'état de mélange avec les essences de lavande, de géranium, de santal. cette dernière étant associée avec le musc. C'est la base du parfum connu sous le nom de « New-mown hay ».

Le prix de la coumarine n'a cessé de fléchir, encore que le *Liotrix odoratissima* soit devenu plus rare ; cela provient sans doute de ce que, de leur côté, les fèves tonka et les feuilles de faham ont subi une baisse correspondante. Ce produit, qui en 1880 valait 500 francs le kilogramme, se trouve actuellement dans le commerce à 62 fr. 50.

On trouve dans le *Bulletin semestriel* de MM. Schim-

(1) Schimmel, *Bulletin semestriel*, oct. 1896, 99.

mel et Cie une intéressante étude sur la solubilité de la coumarine dans l'alcool à divers degrés de concentration et à diverses températures. Au moyen des nombres trouvés nous avons construit trois courbes donnant, l'une les solubilités à la température de 0° (fig. 23), une

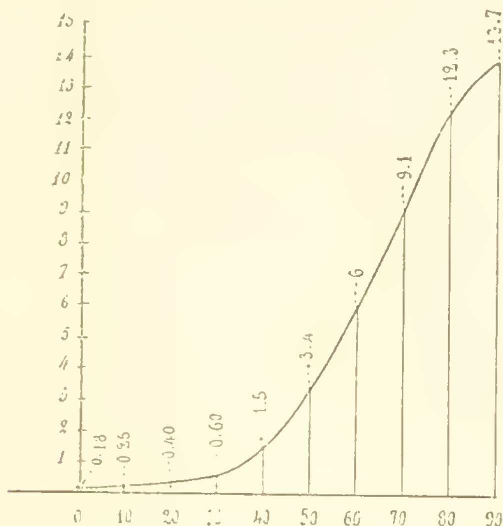


Fig. 24. — Solubilités de la coumarine dans l'alcool à la température de 16-17°. (Les divisions horizontales indiquent le degré de l'alcool ; les divisions verticales, les proportions, en centièmes, de coumarine dissoute.)

autre les solubilités à la température de 16-17° (fig. 24), la troisième, les solubilités à la température de 29-30° (fig. 25).

La coumarine est soluble dans presque tous les dissolvants usuels : l'eau, l'alcool, l'éther, la glycérine, la vaseline, les huiles grasses, les corps gras d'origine animale se l'incorporent en proportion plus ou moins grande.

Pour éviter un dépôt de coumarine lors d'un abaisse-

ment de température, il faut éviter d'atteindre la

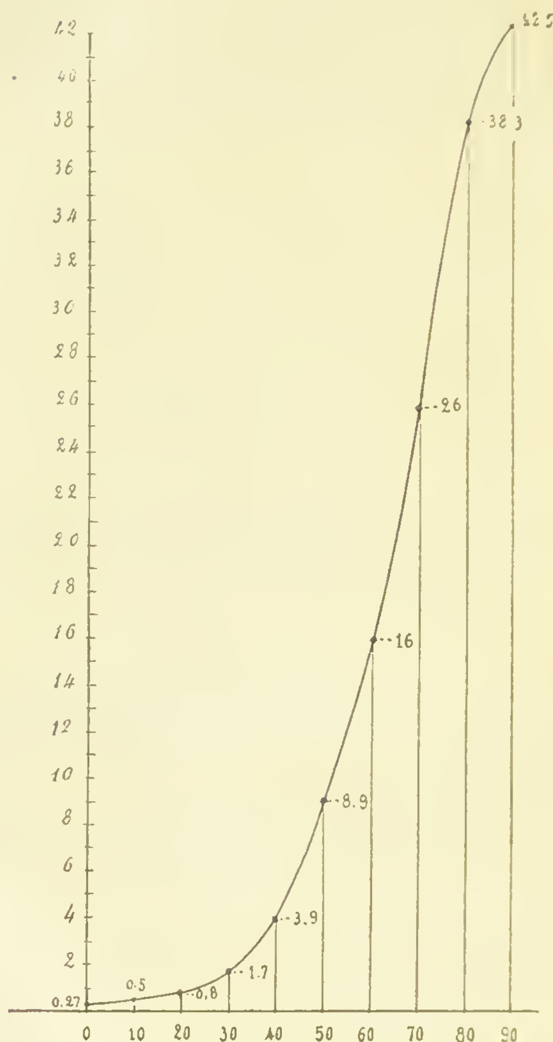


Fig. 25. — Solubilités de la coumarine dans l'alcool à la température de 29-30. (Les divisions horizontales indiquent le degré de l'alcool; les divisions verticales, les proportions en centièmes, de coumarine dissoute.)

limite de saturation des solutions à la température ordinaire, et pour plus de sûreté ne pas dépasser la limite correspondant à la température de 0°.

Au lieu de faire usage des infusions de fèves tonka, on peut employer les solutions alcooliques de coumarine. Ainsi, au produit de la macération de 250 grammes de fèves tonka dans 1 kilogramme d'alcool, correspond une solution de 4 grammes de coumarine dans le même poids d'alcool à 90°.

FIN

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE II

ALCOOLS ET ÉTHERS

CHAPITRE III

PHÉNOLS ET ÉTHERS DE PHÉNOLS

CHAPITRE IV

ALDÉHYDES

CHAPITRE V

CÉTONES

CHAPITRE VI

OLIDES

INDEX ALPHABÉTIQUE



5852-99. — Corbeil. Imprimerie Éd. Crété.

La Pratique des essais commerciaux et industriels,

par G. HALPHEN, chimiste du Ministère du commerce. 2 vol. in-16, cartonnés. Chaque.. 4 fr.

Une rédaction concise, l'indication de très nombreux détails pratiques relatifs aux quantités de réactif à employer, à la durée de traitement, l'exposé de toutes les précautions qu'il convient d'observer scrupuleusement pour mener à bien l'analyse entreprise, rendront ces 2 volumes également utiles aux personnes qui ne font pas de l'analyse chimique leur occupation habituelle et à celles qui sont familières avec ce genre de travail.

Matières minérales. — Analyse qualitative et quantitative, 1892. 1 vol. in-16 de 342 pages, avec 28 figures, cartonné.................. 4 fr.

Détermination des bases et des acides. Analyse des silicates. Acidimétrie, alcalimétrie, ammoniaque, soude, potasse, chaux, chlorométrie, fer, cuivre, zinc, plomb, nickel, argent, or, alliages, terres, verres, couleurs, etc.

Matières organiques. — 1893. 1 vol. in-16 de 351 pages, avec 72 figures, cartonné.. 4 fr.

Farines et matières amylacées, poivre, matières sucrées, méthylènes, alcools et eaux-de-vie, kirsch, vins, bière, vinaigre, éther, lait, beurre, fromage, herbes végétales, suifs, savons, glycérines, cires, résines, huiles minérales, huiles industrielles, combustibles, huiles de houille, matières colorantes, engrais, urines, papiers, textiles et tissus, cuirs.

Les Matières grasses,

caractères, falsifications et essai des huiles, beurres, graisses, suifs et cires, par le Dr BEAUVISAGE, professeur agrégé d'histoire naturelle à la Faculté de Lyon, 1891. 1 vol. in-16 de 324 pages, avec 90 figures, cartonné.......................... 4 fr.

Matières grasses en général, caractères généraux, usages, origine et extraction, procédés physiques et chimiques d'essai, huiles animales, huiles végétales diverses, huiles d'olive, beurres, graisses et suifs d'origine animale, beurres végétaux, cires animales, végétales et minérales.

Dictionnaire de Chimie,

comprenant les applications aux sciences, aux arts, à l'agriculture et à l'industrie, à l'usage des chimistes, des industriels, des fabricants de produits chimiques, des laboratoires municipaux, de l'École centrale, de l'École des mines, des Écoles de chimie, etc., par E. BOUANT, agrégé des sciences physiques. Introduction par M. TROOST, membre de l'Institut. 1 vol. gr. in-8 de 1220 pages avec 400 figures.............................. 25 fr.

Ouvrage recommandé par le Ministère de l'Instruction publique pour les bibliothèques des lycées.

Sous des dimensions relativement restreintes, le *Dictionnaire de Chimie* de M. Bouant contient tous les faits de nature à intéresser les chimistes, les industriels, les fabricants de produits chimiques, les médecins, les pharmaciens, les étudiants.

Le Dessin et la Peinture, par Ed. CUYER, prosecteur à l'École nationale des Beaux-Arts, professeur aux Écoles de la ville de Paris. 1893, 1 vol. in-16 de 304 pages, avec 246 figures............. 4 fr.

Le plan qu'il a suivi est celui que l'on met en pratique dans l'enseignement, depuis l'École primaire jusqu'aux Écoles d'art. Il s'occupe successivement du *dessin linéaire géométrique;* du *dessin géométral;* du *dessin perspectif,* et de la *perspective d'observation.* M. CUYER s'occupe ensuite de la peinture, des *lois physiques,* de la *chimie des couleurs* et des différents procédés de peinture; *pastel, gouache, aquarelle, huile.*

Formulaire des nouveautés photographiques, par G. BRUNEL. 1896, 1 vol. in-16 de 350 pages avec 144 figures, cartonné. 4 fr.

Aide-Mémoire pratique de photographie, par A. LONDE, 1896, 1 vol. in-16 de 352 pages, avec 51 figures et 1 planche en photocollographie, cartonné.. 4 fr.

La lumière. — Le matériel photographique. — La Chambre noire, l'Objectif, l'Obturateur, le Viseur, le Pied. — L'Atelier vitré. — Le Laboratoire. — Le Négatif. — Exposition, développement. — Le Positif. — Procédés photographiques. — La Photocollographie. — Les Agrandissements. — Les Projections. — La Reproduction des couleurs. — Orthochromatisme. — Procédé Lippmann. — La Photographie à la lumière artificielle.

Les Industries d'amateurs. Le papier et la toile, la terre, la cire, le verre et la porcelaine, le bois, les métaux, par H. de GRAFFIGNY. 1 vol. in-16 de 365 pages, avec 395 figures, cartonné.. 4 fr.

Cartonnages; papiers de teinture; encadrements; masques; brochage et reliure; fleurs artificielles; aérostats; feux d'artifices, modelage; moulage; gravure sur verre; peinture de vitraux; mosaïques; menuiserie; tour; découpage du bois; marqueterie et placage; serrurerie; gravure en taille-douce; mécanique; électricité; galvanoplastie; horlogerie.

La Menuiserie, par A. POUTIERS, professeur à l'École des Arts industriels d'Angers. 1896. 1 vol. in-16 de 350 pages, avec 80 figures dessinées par l'auteur, cartonné.. 4 fr.

A travers les âges. — Choix et travaux préparatoires des bois. — L'art d'assembler les bois. — La menuiserie en bâtiment : Châssis, croisées, portes, lambris, plafonds, parquets et planchers. — Stéréotomie. — Escaliers.

Les Moteurs hydrauliques, les Moulins à vent les Moteurs à gaz, les Moteurs à pétrole et les Moteurs électriques, par JULIEN LEFÈVRE. 1896, 1 vol. in-16 de 350 pages, avec 200 figures, cartonné.................................... 4 fr.

Moteurs hydrauliques. — Puissance. — Roues en dessus, de côté, en dessous. — — Turbines centrifuges, centripètes, parallèles, mixtes, américaines. — *Moulins à vent.* — Moulins à axe horizontal, à axe vertical, américains. — *Moteurs à gaz tonnants.* — Comparaison des machines thermiques. — Gazogènes. — Carburation de l'air. — Moteurs à gaz. — Moteurs à essence de pétrole, à huile de pétrole. — Applications : appareils de levage, distribution d'énergie, éclairage électrique, voitures, cycles, bateaux.

Dictionnaire de l'Industrie

Illustré de nombreuses figures intercalées dans le texte

Matières premières — Machines et Appareils — Méthodes de fabrication
Procédés mécaniques — Opérations chimiques
Produits manufacturés

Par JULIEN LEFÈVRE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, AGRÉGÉ DES SCIENCES PHYSIQUES,
PROFESSEUR AU LYCÉE DE NANTES

1899. 1 vol. gr. in-8 de 900 à 950 pages à 2 colonnes, avec environ 800 figures.. **25 fr.**

Dictionnaire d'Électricité

COMPRENANT

Les Applications aux Sciences, aux Arts et à l'Industrie

Par JULIEN LEFÈVRE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, AGRÉGÉ DES SCIENCES PHYSIQUES,
PROFESSEUR AU LYCÉE DE NANTES

DEUXIÈME ÉDITION MISE AU COURANT DES NOUVEAUTÉS ÉLECTRIQUES

Introduction par E. BOUTY

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

1895. 1 vol. gr. in-8 de 1150 p. à 2 colonnes avec 1250 fig... **30 fr.**

Dictionnaire de Chimie

Par E. BOUANT, Agrégé des sciences physiques.

COMPRENANT

Les Applications aux Sciences, aux Arts, à l'Agriculture et à l'Industrie

A L'USAGE DES CHIMISTES, DES INDUSTRIELS,
DES FABRICANTS DE PRODUITS CHIMIQUES, DES LABORATOIRES MUNICIPAUX,
DE L'ÉCOLE CENTRALE, DE L'ÉCOLE DES MINES, DES ÉCOLES DE CHIMIE, ETC.

Introduction par M. TROOST, Membre de l'Institut.

1 vol. gr. in-8 de 1220 pages avec 400 figures......... **25 fr.**

Ouvrage recommandé par le Ministère de l'Instruction publique pour les bibliothèques des lycées.

ENVOI FRANCO CONTRE UN MANDAT SUR LA POSTE

BIBLIOTHÈQUE DES CONNAISSANCES UTILES

4 Fr. Nouvelle collection de volumes in-18 jésus 4 Fr.

de 400 pages, illustrés de figures, cartonnés

ARTS ET MÉTIERS

INDUSTRIE MANUFACTURIÈRE, ART DE L'INGÉNIEUR, CHIMIE, ÉLECTRICITÉ.

AUSCHER. L'Art de découvrir les sources et de les capter. 1 vol. in-18, cart .... 4 fr.
BARRÉ (P.). Manuel de génie sanitaire. 2 vol. in-18. Chaque. 4 fr.
— La maison salubre. 1 vol. in-18, cart........ 4 fr.
— La ville salubre. 1 vol. in-18, cart........ 4 fr.
BAUDOIN. Les eaux-de-vie et la fabrication du cognac. 1 vol. in-18 cart........ 4 fr.
BEAUVISAGE. Les matières grasses. 1 vol. in-18, cart...... 4 fr.
BOURRIER. Les industries des abattoirs. 1 vol. in-18, cart.. 4 fr.
BREVANS. La fabrication des liqueurs. 1 vol. in-18, cart.. 4 fr.
— Les conserves alimentaires. 1 vol. in-18, cart........ 4 fr.
BRUNEL. Les nouveautés photographiques. 1 vol. in-18, cart. 4 fr.
CUYER. Le dessin et la peinture. 1 vol. in-18, cart........ 4 fr.
FERVILLE. L'industrie laitière. 1 vol. in-18, cart........ 4 fr.
GRAFFIGNY. Les industries d'amateurs. 1 vol. in-18, cart.. 4 fr.
HALPHEN. La pratique des essais commerciaux et industriels. 2 vol. in-18 de chacun 350 p., avec fig. Chaque volume, cart.. 4 fr.
— Matières minérales. 1 vol. in-18, cart........ 4 fr.
— Matières organiques. 1 vol. in-18, cart........ 4 fr.
HERAUD. Les secrets de la science et de l'industrie. 1 v. in-18. 4 fr.
— Jeux et récréations scientifiques. 1 vol. in-18, cart..... 4 fr.
LACROIX-DANLIARD. Le poil des animaux et les fourrures. 4 fr.
— La plume des oiseaux. 1 vol. in-18, cart........ 4 fr.
LEFEVRE. L'électricité à la maison. 1 vol. in-18, cart...... 4 fr.
— Les nouveautés électriques. 1 vol. in-18, cart........ 4 fr.
— Les moteurs. 1 vol. in-18, cart........ 4 fr.
— Le chauffage. 1 vol. in-18, cart........ 4 fr.
LONDE. Aide-mémoire de photographie. 1 vol. in-18, cart.. 4 fr.
MONTILLOT. L'éclairage électrique. 1 vol. in-18, cart...... 4 fr.
MONT-SERRAT et BRISAC. Le gaz. 1 vol. in-18, cart........ 4 fr.
PIESSE. Histoire des parfums. 1 vol. in-18, cart........ 4 fr.
— Chimie des parfums. 1 vol. in-18, cart........ 4 fr.
POUTIERS. La menuiserie. 1 vol. in-18, cart........ 4 fr.
RICHE. L'art de l'essayeur. 1 vol. in-18, cart........ 4 fr.
— Monnaies, médailles et bijoux, essai et contrôle. 1 vol. in-18. 4 fr.
TASSART. Les matières colorantes. 1 vol. in-18, cart....... 4 fr.
— L'industrie de la teinture. 1 vol. in-18, cart........ 4 fr.
VIGNON. La soie. 1 vol. in-18, cart........ 4 fr.
WITZ (A.) La machine à vapeur. 1 vol. in-18, cart........ 4 fr.

ENVOI FRANCO CONTRE UN MANDAT SUR LA POSTE

ÉCONOMIE RURALE ET ÉCONOMIE DOMESTIQUE

AGRICULTURE, HORTICULTURE, VITICULTURE, ÉLEVAGE.
HYGIÈNE ET MÉDECINE USUELLES

BACHELET. Conseils aux mères. 1 vol. in-18, cart........... 4 f
BEL. Les maladies de la vigne. 1 vol. in-18, cart............. 4 f
BELLAIR. Les arbres fruitiers. 1 vol. in-18, cart............. 4 f
BERGER. Les plantes potagères. 1 vol. in-18, cart........... 4 f
BLANCHON. Canards, oies et cygnes. 1 vol. in-18, cart....... 4 f
— L'art de détruire les animaux nuisibles. 1 vol. in-18, cart. 4 f
BOIS (D.). Le petit jardin. 1 vol. in-18, cart.................. 4 f
— Plantes d'appartements et plantes de fenêtres. 1 vol. in-18. 4 f
— Les orchidees. 1 vol. in-18, cart.............................. 4 f
BRÉVANS. Le pain et la viande. 1 vol. in-18, cart........... 4 f
— Les légumes et les fruits. 1 vol. in-18, cart............... 4 f
BUCHARD. Constructions agricoles. 1 vol. in-18, cart....... 4 f
— Le matériel agricole. 1 vol. in-18, cart..................... 4 f
CAMBON. Le vin et la vinification. 1 vol. in-18, cart.......... 4 f
CHAMPETIER. Les maladies du jeune cheval. 1 vol. in-18 cart. 4 f
COUPIN. L'aquarium d'eau douce. 1 vol. in-18, cart........... 4 f
— L'amateur de coléoptères. 1 vol. in-18, cart............... 4 f
— L'amateur de papillons. 1 vol. in-18, cart................ 4 f
DALTON. Physiologie et hygiène des écoles. 1 vol. in-18, cart. 4 f
DENAIFFE. Manuel de culture fourragère. 1 vol. in-18, cart... 4 f
DONNE. Conseils aux mères. 1 vol. in-18, cart................ 4 f
DUJARDIN. L'essai commercial des vins. 1 vol. in-18, cart.. 4 f
DUSSUC. Les ennemis de la vigne. 1 vol. in-18, cart.......... 4 f
ESPANET. La pratique de l'homœopathie. 1 vol. in-18, cart.. 4 f
FERRAND. Premiers secours en cas d'accidents. 1 vol. in-18. 4 f
FITZ-JAMES (de). Pratique de la viticulture. 1 vol. in-18, cart. 4 f
FONTAN. Médecine vétérinaire domestique. 1 vol. in-18, cart. 4 f
GIRARD (M.). Manuel d'apiculture. 1 vol. in-18, cart......... 4 f
GOBIN. La pisciculture en eaux douces. 1 vol. in-18, cart.... 4 f
— La pisciculture en eaux salées. 1 vol. in-18, cart........... 4 f
GOURRET. Les pêcheries de la Méditerranée. 1 vol. in-18.... 1 f
GUNTHER. Médecine vétérinaire homœopathique. 1 vol. in-18. 4 fr
GUYOT. Les animaux de la ferme. 1 vol. in-18, cart........ 4 fr
HÉRAUD. Les secrets de l'économie domestique. 1 vol. in-18. 4 fr
— Les secrets de l'alimentation. 1 vol. in-18, cart........... 4 fr
LARBALETRIER. Les engrais. 1 vol. in-18, cart............... 4 fr
LEBLOND. Gymnastique et exercices physiques. 1 vol. in-18. 4 fr
LOCARD. La pêche et les poissons des eaux douces. 1 vol... 4 fr
MONTILLOT. L'amateur d'insectes. 1 vol. in-18, cart......... 4 fr
— Les insectes nuisibles. 1 vol. in-18, cart................. 4 fr
MOQUIN-TANDON. Botanique médicale. 1 vol. in-18, cart.... 4 fr
MOREAU. L'amateur d'oiseaux de volière. 1 vol. in-18, cart. 4 fr
PERTUS. Le chien. 1 vol. in-18, cart.......................... 4 fr
RELIER. L'élevage du cheval. 1 vol. in-18, cart............... 4 fr
SAINT-LOUP (Rémy). Les oiseaux de basse-cour. 1 vol in-18. 4 fr
— Les oiseaux de parcs et de faisanderies. 1 vol. in-18, cart. 4 fr
SAINT-VINCENT. Nouvelle médecine des familles. 1 vol. in-18. 4 fr
SAUVAIGO. Les cultures de la Méditerranée. 1 vol. in-18, cart. 4 fr
SCHRIBAUX et NANOT. Botanique agricole. 1 vol. in-18, cart. 4 fr
THIERRY. Les vaches laitières. 1 vol. in-18, cart............ 4 fr